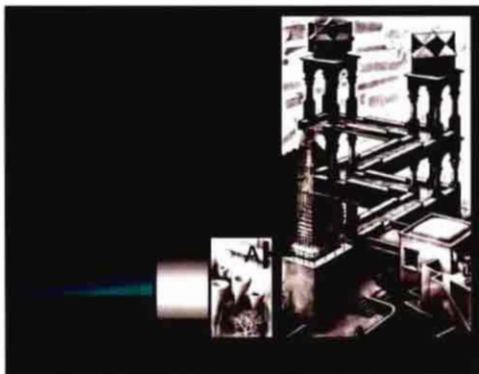


TERMODINÁMICA BÁSICA PARA INGENIEROS

GERARDO ARAGÓN GONZÁLEZ
AURELIO CANALES PALMA
ALEJANDRO LEÓN GALICIA





GERARDO ARAGÓN GONZÁLEZ

Licenciado en Física y Matemáticas egresado del Instituto Politécnico Nacional (1975). Obtuvo el grado de Maestro en Ciencias, en Matemáticas (1979), en la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESFM, en el Instituto Politécnico Nacional. Es profesor titular en el Departamento de Energía, en la UAM-Azcapotzalco, e integrante del Programa de Desarrollo Profesional en Automatización en esa universidad.

ALIRELIO CANALES PALMA

Licenciado en Física y Matemáticas egresado del Instituto Politécnico Nacional (1966). Obtuvo el grado de Maestro en Ciencias, en Matemáticas (1973), en la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESFM, en el Instituto Politécnico Nacional. Es profesor titular en el Departamento de Energía, en la UAM-Azcapotzalco, e integrante del Programa de Desarrollo Profesional en Automatización en esa universidad.



COLECCIÓN / LIBROS DE TEXTO Y MANUALES DE PRÁCTICA
SERIE / MATERIAL DE APOYO A LA DOCENCIA



Transformando el futuro por 30 años
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

TERMODINÁMICA BÁSICA PARA INGENIEROS

Gerardo Aragón González
Aurelio Canales Palma
Alejandro León Galicia



2894486

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Dr. Luis Mier y Terán Casanueva
RECTOR GENERAL

Dr. Ricardo Solís Rosales
SECRETARIO GENERAL

UAM

Ed. 21

UNIDAD AZCAPOTZALCO

Mtro. Víctor Manuel Sosa Godínez
RECTOR

Mtro. Cristian Eduardo Leriche Guzman
SECRETARIO

Dra. María Aguirre Tamez
COORDINADORA GENERAL DE DESARROLLO ACADÉMICO

DCG. Ma. Teresa Olalde Ramos
COORDINADORA DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA

DCG. Silvia Guzmán Bofill
JEFA DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES

TERMODINAMICA BASICA PARA INGENIEROS

Primera edición, 2004

D.R.© 2004 Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco

Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas
C. P. 02200, México, D. F.
e.mail: sec-editorial@correo.azc.uam.mx

Diseño y producción editorial • nopase. Eugenia Herrera/Israel Ayala
Ilustración de portada. Collage con imagen de ©M. C. Escher

ISBN 970-31-0196-8

Impreso en México/Printed in Mexico

PRESENTACIÓN

Este texto desarrolla el curso básico de *Termodinámica*, que se imparte en el Tronco General de las diez licenciaturas de la *División de Ciencias Básicas e Ingeniería* de la UAM-Azcapotzalco. Durante su elaboración mantuvimos un compromiso para balancear dos aspectos: **a)** la obtención de resultados amplios a partir de unos cuantos conceptos primarios —para lo cual es extremadamente adecuada la Termodinámica— y **b)** el interés práctico de la ingeniería, consistente en emplear las propiedades de las sustancias más que avocarse a establecerlas.

La consecución de tal compromiso se ha facilitado en la actualidad debido a que en las últimas décadas, encontramos esfuerzos —en países desarrollados— que promueven la armonía entre los legítimos intereses de la ingeniería y los correspondientes a las diferentes ciencias. Las siguientes palabras, del profesor E. E. Blanco del *Massachusetts Institute of Technology*, son un ejemplo al respecto:

Parece que hemos olvidado que la ingeniería también ha sentado pautas de desarrollo... tenemos la irrigación que precedió en siglos al estudio formal de la Hidrodinámica, la máquina de Watt construida... años antes que (se enunciara) la primera ley de la Termodinámica y medio siglo antes (que la máquina) de Carnot. Los mecanismos de control de Watt (puestos en operación) siglo y medio antes de (que se estableciera) la cibernética. El aeroplano inventado mucho antes de la aerodinámica formal y considerado como imposible por grandes científicos como Lord Kelvin...

Hemos incorporado en este texto algunos lineamientos curriculares y sugerencias de actividades provenientes de trabajos de investigación educativa. Pero sólo después de sopesarlos en nuestro ámbito de trabajo concreto. Así mismo, mantenemos un continuo apego a las máquinas térmicas, a su transferencia de calor y a la optimización de su eficiencia térmica, con el fin de no tomar demasiada distancia de nuestros alumnos de ingeniería y porque dichos temas parecen reforzar su interés en la materia.

En particular, el desarrollo del texto sigue un derrotero similar al camino que recorrió la humanidad en sus afanes por comprender y establecer las herramientas conceptuales que le permitieron analizar los fenómenos de calor y trabajo. El texto inicia con

una detallada descripción de una máquina actual —el motor de gasolina— sin exigir del estudiante preparación alguna en termodinámica, tal como sucedió a los que emplearon la máquina de Watt. La lógica interna de este texto es consecuencia de lo anterior; por eso departe del orden tradicional de los textos básicos: *dimensiones y unidades; sistema, clasificación de sistemas (abierto, cerrado, aislado...), estado, temperatura, volumen específico, presión...* y posponemos el concepto de reversibilidad hasta contar con el de entropía.

El lector interesado puede encontrar propuestas curriculares con un edificio conceptual impecablemente terminado y vigilado (por ejemplo, Hatsoupolos, G. N. & Keenan, J. H. *Principles of General Thermodynamics*. J. Wiley.); o bien, puede acercarse a otros textos que se destacan por su buena calidad científica y la gran cantidad de temas útiles para ingeniería que contienen (Wark, K. Jr. *Termodinámica*. Mc Graw Hill).

A lo largo del texto el lector es continuamente invitado a examinar los ciclos de Otto, Diesel, Brayton y Carnot, al momento de contar con más y mejores herramientas conceptuales. La sustancia de trabajo puede ser una mezcla (aire, aire-gasolina, aire-diesel,...) pero siempre será considerada como un gas ideal. Y, por supuesto, el texto hace referencia únicamente a la termodinámica de equilibrio.

INTRODUCCIÓN

El empleo del calor como agente tecnológico data de épocas remotas. Durante milenios diferentes culturas emplearon calor para elaborar utensilios de cocina, desarrollar armas (espadas, lanzas, cañones), herramientas para la producción (azadones, arados, hachas) y objetos ornamentales. Incluso, algunas etapas históricas las identificamos con base en la tecnología de algún material dominante: edad de cobre, de bronce, del hierro. Con ello sintetizamos los profundos cambios socio-económicos derivados del diseño, construcción y —sobre todo— del empleo de objetos elaborados con las diferentes metalurgias de esos tres metales.

Tales etapas históricas palidecen ante la desencadenada por el movimiento rotatorio obtenido a partir del calor —es decir, la posibilidad de producir trabajo útil mediante un eje que gira—. Esta realización, obtenida alrededor de 1770, es corresponsable de la etapa histórica en la cual todavía vivimos. Al movimiento rotatorio le otorgamos la categoría de realización porque en ese momento la humanidad estaba alejada, al menos setenta años, de una teoría satisfactoria sobre la transformación de calor en trabajo. Hoy en día, el diseño, construcción, ensamble y optimización de máquinas o dispositivos que transfieren calor o trabajo, son actividades sustantivas de la ingeniería.

El dispositivo distintivo de esta nueva época fue la máquina de vapor —la máquina de Watt (1770)— cuyos antecedentes son dos máquinas: la construida en 1698 por *Thomas Savery*, y la de *Thomas Newcomen* en 1712. El hallazgo tecnológico de *James Watt* consistió en mantener permanentemente caliente una parte de la máquina, mientras que otra se mantenía fría. Este hallazgo permitió desarrollar una máquina con mayor eficiencia térmica que sus antecesoras y la mayor eficiencia se reflejó en una disminución significativa de los costos de la energía térmica requerida para su funcionamiento. Además, la máquina auto controlaba su operación mediante un mecanismo notable: el “gobernador de Watt”.

Hacia 1790 la máquina de *James Watt* era empleada no sólo para extraer agua de las profundas minas de carbón, sino en distintas ramas industriales; por ejemplo en la fabricación de telas. Entrado el siglo XIX la máquina de Watt se convirtió en prototipo para el motor de vapor marino (el barco de vapor fue desarrollado en 1807, por *Robert Fulton*); y para la locomotora de ferrocarril (*George Stephenson*, en 1829). Hacia fines

del siglo XIX surgieron otras máquinas capaces de producir, con mayor eficiencia térmica, el movimiento giratorio de un eje (trabajo) a partir de la transferencia de calor. Estas máquinas forman parte de nuestro entorno más familiar, los vehículos movidos con motores de combustión interna.



Figura 1. Locomotora de George Stephenson, usada en las minas de Inglaterra

CAPÍTULO 1

LOS CICLOS DE OTTO Y DE DIESEL

En la actualidad el transporte marítimo y terrestre, tanto de pasajeros como de mercancías, está basado en el funcionamiento de dos máquinas: la máquina de *Nicholas Otto* (1876) y la de *Rudolph Diesel* (1891). Otto y Diesel, ambos ingenieros alemanes, realizaron sus diseños cuando la Termodinámica ya estaba establecida como una parte del conocimiento técnico-científico.

Por lo anterior, hemos elegido describir cómo operan ambas máquinas en lugar de hacerlo con la de Watt. Después, iniciaremos el estudio termodinámico de estas máquinas. Partiremos de un hecho fundamental: después de que sus partes se desplazan en cierta forma precisa, la máquina regresa a un estado semejante al que tenía al iniciar su operación. Este retorno al punto de partida es el origen del concepto termodinámico de *ciclo*.

1.1 CICLO OTTO

Dividiremos el análisis de la máquina de *Otto* en cuatro etapas (llamadas tiempos). Cada etapa corresponde a cierta situación del funcionamiento de la máquina, aunque en ningún momento la máquina suspende su movimiento mientras funciona. Al término del cuarto tiempo la máquina de Otto queda en la posición de inicio del primer tiempo. Es decir, la máquina funciona ciclicamente. Los cuatro tiempos del ciclo son: *admisión*, *compresión*, *expansión* y *expulsión*.

La figura 2 muestra un cilindro con su émbolo o pistón deslizable y un mecanismo de biela-manivela, el cual transforma el movimiento lineal del pistón —de arriba a abajo y nuevamente hacia arriba— en el movimiento rotatorio de un eje. Un motor basado en el ciclo de Otto consta usualmente de cuatro, seis u ocho cilindros. Las cuatro partes de la figura 1 corresponden a los tiempos o etapas que se suceden en cada uno de los cilindros.

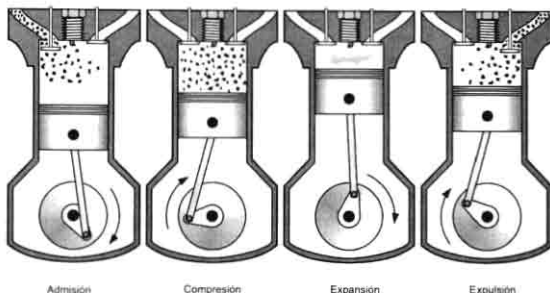


Figura 2. Los cuatro tiempos del ciclo de la máquina de Otto

Los cuatro tiempos de la máquina de Otto consisten en lo siguiente:

1º tiempo: Admisión. Al desplazarse el pistón verticalmente hacia abajo, una mezcla de aire y gasolina ingresa a través de la *válvula de admisión* (situada arriba a la izquierda). El volumen máximo que se llena con la mezcla dentro del pistón lo denotaremos con V_1 . Durante este *tiempo* la *válvula de expulsión*, situada arriba a la derecha, permanece cerrada.

2º tiempo: Compresión. Durante este tiempo ambas válvulas permanecen cerradas. El pistón se desplaza hacia arriba y comprime la mezcla aire-gasolina, desde V_1 hasta un volumen final menor V_2 . Con los instrumentos de medición adecuados, se puede detectar y registrar el siguiente hecho: durante este tiempo conforme el volumen de la mezcla disminuye su temperatura y presión aumentan.

3º tiempo: Expansión. a) El tercer tiempo se inicia cuando una bujía produce una chispa eléctrica, originando una explosión de la mezcla de gasolina-aire y generando los consecuentes gases de combustión. Los instrumentos de medición indicarían un aumento notable de la presión y la temperatura de los gases resultantes. b) Se permite al pistón desplazarse, hacia abajo, hasta el volumen máximo V_1 . En este momento la temperatura y presión de los gases son notoriamente inferiores a los del inicio del tercer tiempo. c) Finalmente, se transfiere calor de los gases al exterior hasta que la presión alcanza el valor de la presión de admisión.

4º tiempo: Expulsión. Con la válvula de admisión cerrada y la de expulsión abierta, el desplazamiento hacia arriba del pistón permite expulsar los residuos derivados de la combustión de la mezcla aire-gasolina. Así concluye el ciclo de cuatro tiempos. El pistón está listo para iniciar un nuevo ciclo de Otto.

Ahora explicaremos el funcionamiento del ciclo Otto, y su sucesión de cuatro tiempos con ayuda de un diagrama presión-volumen (figura 3).

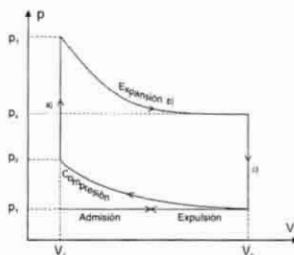


Figura 3. Ciclo Otto en el diagrama p-V

El primer tiempo (*admisión*) inicia en el punto con coordenadas (V_1, p_1) y termina en (V_2, p_1) . Durante la admisión, mientras el volumen de la mezcla aumenta, la presión permanece constante (la gráfica es un segmento de recta paralelo al eje horizontal). El segundo tiempo (*compresión*) lleva la mezcla de (V_2, p_1) hasta (V_3, p_2) ; se genera una curva cóncava hacia arriba y la gráfica evidencia que la presión aumenta conforme el volumen disminuye.

Durante el tercer tiempo, la combustión de la mezcla origina una liberación de calor —derivada de la reacción química entre el combustible y el aire ocasionada por una chispa eléctrica— y de nueva cuenta la presión de la mezcla aumenta, pero el volumen permanece constante. A este proceso le corresponde en la figura el segmento de recta limitado por (V_3, p_2) y (V_4, p_2) . Después, los gases se expanden (el volumen aumenta) y la presión disminuye. La gráfica es ahora cóncava hacia arriba y delimitada por (V_4, p_2) y (V_1, p_1) . A continuación se transfiere calor al exterior a lo largo del segmento entre (V_4, p_2) y (V_1, p_1) . Aquí termina el tercer tiempo.

El cuarto tiempo está asociado, ver figura 3, con la recta horizontal que va de (V_1, p_1) a (V_2, p_1) y corresponde al desalojo de residuos de la combustión. Al concluir la expulsión la máquina de Otto ha vuelto justo a las mismas condiciones que tenía al inicio del primer tiempo.

1.2 CICLO DIESEL

Para describir este ciclo nos apoyaremos simultáneamente en la figura número 2 y en la gráfica mostrada en la figura 4. Sigamos el razonamiento entrelazando la figura 2 con las posiciones del cilindro-pistón, la figura 4 y el lenguaje escrito.

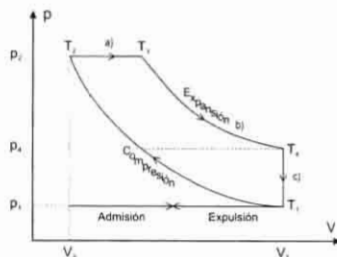


Figura 4. Ciclo Diesel en el diagrama p-V

1º tiempo: Admisión. El pistón, ver figura 1, se desplaza hacia abajo permitiendo la entrada de la sustancia de trabajo. Sólo que ahora no se admite aire-gasolina, como en el ciclo Otto, sino exclusivamente aire. Este proceso está ligado geométricamente con un segmento de recta perpendicular al eje de las ordenadas. Como es el eje de las presiones la admisión del aire es a presión constante.

2º tiempo: Compresión. Con las dos válvulas del cilindro cerradas y el émbolo desplazándose hacia arriba, justo como en el ciclo Otto, el aire es comprimido hasta determinada presión p_2 . A esta acción le corresponde una curva cóncava hacia arriba en el diagrama mostrado en la figura 4, la presión del aire aumenta mientras el volumen disminuye. La temperatura del aire aumenta hasta quedar acorde con la *temperatura de combustión del diesel*.

3º tiempo: Expansión. a) El tercer tiempo se inicia permitiendo la entrada de una dosis de diesel pulverizado que al contactarse con el aire caliente en el cilindro-pistón se inflama instantáneamente. El pistón comienza su desplazamiento hacia abajo conservando la misma presión y aumentando el volumen de la mezcla aire-diesel. Todo este proceso está representado por el segmento de recta con ordenada (p_2 , b). Terminada la combustión de la mezcla la expansión de los gases continúa mediante una curva cóncava hacia arriba. La presión disminuye hasta que la mezcla alcanza el volumen máximo del ciclo. c) Después, la válvula de expulsión se abre y conforme se transfiere calor al exterior la presión y temperatura de la mezcla disminuyen.

4^{to} tiempo: *Expulsión.* Se desalojan todos los gases que permanecían dentro del cilindro.

OBSERVACIONES

1. En el ciclo Otto la combustión se efectúa a volumen constante. En el Diesel sucede a presión constante.
2. El ciclo de Otto admite una mezcla de aire y un combustible (gasolina o gas natural).
3. El ciclo de Diesel admite inicialmente solamente aire.
4. En ambos ciclos la combustión de la sustancia, con la consiguiente generación de calor, se da al interior del cilindro-pistón; por lo tanto, el calor no se transfiere del exterior. Por ello los ciclos de Otto y de Diesel dan pie al funcionamiento de *máquinas de combustión interna*.
5. El cociente formado por los volúmenes máximo y mínimo del ciclo, V_1 / V_2 se conoce como *relación de compresión*. Los motores comerciales que operan con el ciclo de Otto tienen una relación de compresión entre [7,10]. Los Diesel la tienen entre [12,18].
6. Los cuatro tiempos de los ciclos presentados requieren dos revoluciones completas del eje.
7. Las figuras 3 y 4 son aproximaciones de lo que realmente sucede durante cada ciclo. Por ejemplo, las figuras insinúan que el desplazamiento del pistón se suspende durante la transferencia de calor al exterior, cuando en realidad este proceso pertenece a un movimiento continuo; es decir, sin paro y marcha.
8. Supusimos que el área sombreada, en las dos figuras anteriores, se puede obtener acoplando con un cilindro-pistón los instrumentos para medir tres variables de la mezcla: temperatura (T), presión (p) y volumen (V). Al incluir las mediciones en un diagrama p - V se obtiene la frontera del área sombreada.

Hasta aquí hemos presentado *cómo* funcionan máquinas que siguen el ciclo Otto o el ciclo Diesel. Es decir, la presentación se aprovecha de nuestra cotidiana familiaridad con términos como temperatura, presión o volumen. La enorme importancia que estos términos tienen en sí mismos —y las relaciones que entre ellos guardan— hace indispensable que nos adentremos en su estudio y comprensión.

1.3 TEMPERATURA Y EQUILIBRIO TÉRMICO

La temperatura es un concepto central en todo el quehacer científico-técnico. En nuestro caso, su importancia radica en que las propiedades de la materia dependen significativamente de su temperatura, lo cual es crucial para cuantificar tasas de

transferencia de calor y, por lo tanto, para efectuar el análisis de máquinas como las de Diesel y Otto.

La energía cinética molecular promedio —correspondiente al movimiento de traslación de las moléculas de un cuerpo— es lo que nosotros relacionamos sensorialmente con lo frío o caliente. La temperatura es, entonces, un registro de la energía cinético-molecular que posee un cuerpo en determinado momento. Una temperatura baja está asociada con menor energía cinética promedio de las moléculas; una temperatura más alta con una mayor energía cinético-molecular.

Cuando dos cuerpos con diferente energía cinético-molecular promedio son puestos en contacto entre sí —aislados de cualquier influencia externa— después de cierto tiempo establecerán su muy particular equilibrio térmico. Es decir, las energías cinéticas promedio de sus respectivas moléculas alcanzarán finalmente un equilibrio. La propiedad que estos cuerpos tendrán en común, en ese momento, es su temperatura.

Notemos que el párrafo anterior establece un vínculo entre una propiedad macroscópica de la materia, la temperatura, con otra microscópica, su energía cinético-molecular promedio.

El equilibrio térmico no depende de la forma, tamaño, masa o del material de los dos cuerpos. Tampoco importa cómo las moléculas de cada cuerpo adquirieron su particular velocidad promedio. El concepto de equilibrio térmico de la materia juega un papel fundamental en la Termodinámica. Es del todo semejante al concepto de “estado de equilibrio estático”, el cual sirve de punto de partida de cualquier análisis de la Estática y por lo tanto de la Mecánica.

1.4 LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA

Para afirmar que dos cuerpos se encuentran en equilibrio térmico no es indispensable ponerlos en contacto directo el uno con el otro. En efecto, si dos cuerpos A y B están —cada uno por separado— en equilibrio térmico con un mismo tercer cuerpo C, entonces A y B están en equilibrio térmico. La validez de la afirmación anterior constituye la *Ley Cero de la Termodinámica*.

Esta ley es algo más que el principio de Euclides: “Cosas que son iguales a una tercera son iguales entre sí”. El cual, trasladado al álgebra, señala que “Si $a = b$ y $b = c$, entonces $a = c$ ”.

Veamos. Sea que una pieza de acero y determinada cantidad de agua están en equilibrio térmico; además la pieza de acero también está en equilibrio térmico con un volumen dado de aceite. La ley cero de la termodinámica establece que forzosamente el

aceite y el agua estarán en equilibrio térmico. Pero no establece que el agua y el aceite son iguales.

De la misma suerte, si dos cuerpos diferentes A y B están en equilibrio mecánico con un tercero C, entonces —como C es común a ellos— A y B inexorablemente guardan un equilibrio mecánico entre sí. Un último ejemplo pero ahora de electricidad, sean A y B dos fuentes de voltaje —o de corriente— de constitución diferente; pero cada una con la misma diferencia de voltaje que otra fuente C (fuente construida con materiales, elementos y diseño totalmente distinto a las fuentes A y B). De manera obligada, las fuentes de voltaje A y B tienen la misma diferencia de voltaje.

Estos ejemplos provenientes de diferentes disciplinas, indican que la ley cero de la termodinámica es un caso particular de una ley más general de la Física. Posteriormente, veremos que cuando dos cuerpos están en equilibrio térmico no existe flujo de calor avanzando del de mayor temperatura al de menor temperatura.

1.4.1 Termómetros y la ley cero

Mucho antes que se desarrollara la teoría cinética de la materia se sabía de sustancias que, al cambiar su temperatura muestran un comportamiento uniforme, regular, en alguna de sus magnitudes. Además este comportamiento es relativamente sencillo de medir. Por ejemplo, en los líquidos sometidos a un cambio continuo de temperatura, la propiedad observable relativamente fácil de cuantificar es su cambio de volumen. Y esta medición es todavía más sencilla cuando los líquidos están confinados en cilindros, de altura 20 o 30 veces su diámetro. Aprovechando este comportamiento regular de los líquidos se logró registrar la temperatura de un cuerpo.

Los termómetros de columna de líquido miden en realidad su propia temperatura; la miden con base en la variación del volumen del líquido que contienen. Los termopares miden su temperatura en función del cambio de voltaje proveniente de los conductores que lo constituyen. Así, cuando ponemos en contacto un termómetro (en realidad el líquido de un termómetro) con otro cuerpo, a partir del momento en que el volumen del líquido no varía, aseguramos que la temperatura del termómetro (del líquido en su interior) es igual a la del cuerpo. Es decir, la temperatura de un cuerpo se mide en forma indirecta.

La temperatura se expresa con base en escalas numéricas. La escala centígrada, o de *Celsius*, exige que en los extremos de un intervalo de cien unidades (cien grados) el agua se encuentre en dos estados precisos. Cuando a nivel de mar se da el congelamiento del agua, el termómetro en contacto con ella recibe la marca de cero; también a nivel del mar, al hervir el agua (ebullición), el termómetro queda con la marca del número 100.

La escala de *Fahrenheit* también calibra al termómetro partiendo de los puntos de congelamiento y ebullición del agua. Aunque asocia el número 32 a la congelación y 212 a la ebullición. La escala Kelvin asocia el número 273.15 al congelamiento del agua y 373.15 a su ebullición. En este texto sólo emplearemos las escalas Celsius y Kelvin.

OBSERVACIONES

1. La medición de la temperatura da inicio con Galileo (1564-1642), quien emplea el antecedente del termómetro: el termoscopio. Fahrenheit (1689-1736), construyó termómetros encapsulando alcohol o mercurio en cilindros de vidrio. Celsius (1701-1744) sugirió y empleo cotidianamente la escala centigrada.
2. La medición de temperatura relaciona lo macroscópico con lo microscópico. Por ejemplo, el cambio de volumen de un cuerpo (el líquido en un termómetro), con la energía cinética promedio de las moléculas de otro cuerpo (cuerpo del cual se quiere obtener un registro de su temperatura).
3. La *Termodinámica Estadística* elabora modelos fisico-matemáticos para explicar el comportamiento macroscópico de la materia, con base en su comportamiento microscópico. Para ello considera a la materia constituida de enormes cantidades de moléculas. Un cubo cuyas aristas miden 1 cm contiene unas 2.7×10^{19} moléculas de aire; entonces, las hipótesis de dicha termodinámica quedan ahí validadas sensatamente. En este curso supondremos a las sustancias sin espacios vacíos en su interior.

Ejercicio 1. Cuando un fluido no llena el recipiente cilíndrico que lo contiene —y la altura del recipiente es mucho mayor al diámetro de su base, digamos 1:30— se puede suponer que los cambios de su volumen son prácticamente lineales respecto a los cambios de su temperatura (su gráfica en un diagrama volumen - temperatura es una recta). Bajo esta hipótesis:

- a) Determine la ecuación de la línea recta que permite convertir mediciones de Fahrenheit a Celsius. Así mismo la de Celsius a Kelvin. También determine fórmulas para convertir Celsius a Fahrenheit y de Kelvin a Celsius.
- b) ¿Para qué temperatura las escalas Celsius y la Fahrenheit proporcionan el mismo valor?
- c) ¿Existe una temperatura en la cual las escalas Kelvin y Celsius asocien el mismo número?
- d) ¿Cuál de las dos unidades es mayor, un grado Celsius o un grado Fahrenheit?

1.5 PRESIÓN. PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Justo como en el caso de la temperatura, las mediciones de presión se iniciaron siglos antes de que la humanidad adquiriera una comprensión satisfactoria de su significado. En 1643 *Toricelli* llevó a cabo experimentos para medir la presión de la atmósfera terrestre (presión atmosférica). Para ello trabajó con un cilindro de vidrio cerrado sólo en un extremo, de longitud cercana a un metro y totalmente lleno de mercurio.

Toricelli tapó con un dedo el extremo abierto del tubo y no lo quitó hasta que ese extremo quedó ligeramente sumergido en el mercurio contenido en una cubeta. El mercurio del tubo y el mercurio de la cubeta formaron un sólo cuerpo que reaccionó ante la influencia de la atmósfera. Toricelli observó que si bien el tubo de vidrio desalojaba parte del mercurio hacia la cubeta, siempre se sostenía una columna de mercurio dentro del tubo. Dedujo —correctamente— que la columna de mercurio, aferrada al tubo cilíndrico, se mantenía ahí debido a que la atmósfera actuaba empujando con determinada intensidad sobre la superficie libre de mercurio en la cubeta (ver figura 5).

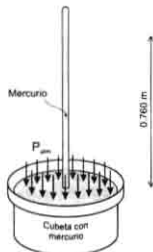


Figura 5. Medición de Toricelli

Como la parte superior de la columna de mercurio dentro del tubo —el menisco— quedó a una altura de 0.760 metros (con respecto a la superficie libre de la cubeta), resultó que la presión atmosférica es mensurable: una atmósfera normal —a nivel del mar, 45° de latitud y 20°C de temperatura— produce una columna de 760 mm de mercurio. En consecuencia la intensidad de la presión atmosférica es numéricamente igual al peso de esta columna de mercurio.

La unidad de presión se forma con la unidad de fuerza entre la unidad de área. En el *Sistema Internacional de Unidades (SI)* la presión se mide en *Pascal (Pa)*; un Pa equivale a la fuerza de un Newton aplicado sobre un m². Por una *atmósfera* se entiende la cantidad

fija de 101,325 Pa. El término atmósfera normal, todavía de empleo muy difundido, equivale a un kgf que actúa sobre un cm^2 .

La teoría cinético-molecular de la materia explica la presión de un fluido como resultado del impacto promedio de sus moléculas, sobre las paredes del recipiente que lo contiene. La presión, entonces, depende del número de impactos por unidad de tiempo, de la masa y velocidad de las partículas que forman el fluido. La fuerza así producida, actúa en dirección perpendicular sobre el área en la superficie del recipiente.

En este texto emplearemos las expresiones *kilopascal* (kPa) = 1×10^3 Pa; *megapascal* (MPa) = 1×10^6 Pa y *bar* = 100 kPa.

OBSERVACIONES

1. Quizá porque vivimos cómodamente sumergidos en el fondo de un océano de aire, la acción ejercida por la atmósfera terrestre —y algunas de sus propiedades, como su elasticidad— pasan desapercibidas a nuestra conciencia. Es necesario recordarnos continuamente que la atmósfera terrestre se encuentra involucrada en la medición de la presión que ejerce (o que es ejercida en) un cuerpo.
2. Si registramos la presión atmosférica en lugares de diferente altura respecto al nivel de mar, la marca alcanzada por la sustancia dentro del tubo cambia. El *barómetro* es el instrumento empleado para medir la presión de la atmósfera. El barómetro puede emplearse para medir la altura de un punto de la tierra respecto al nivel de mar.
3. Si Torricelli hubiese empleado como fluido agua en lugar de mercurio, en el tubo cilíndrico se quedaría una columna de 10.34 m de agua.
4. El *manómetro* es un dispositivo diseñado para medir la diferencia entre dos presiones: la presión del fluido confinado en un recipiente y la presión externa al recipiente (generalmente la atmosférica). La lectura proporcionada por un manómetro se denomina *presión manométrica*. El funcionamiento de los manómetros está basado en la medición del desplazamiento lineal o angular de alguna sustancia.

1.6 MANÓMETRO DE COLUMNAS PARALELAS. PRESIÓN MANOMÉTRICA

Este tipo de manómetro consta de un tubo cilíndrico transparente, cuya sección transversal denotaremos con A , doblado en forma de U y lleno con algún fluido manométrico (generalmente mercurio), como se muestra en la figura 6. Una de las columnas del manómetro se acopla al recipiente que contiene un fluido de presión p , la otra columna permanece abierta a la atmósfera. Supongamos que la presión del fluido p es mayor que la atmosférica p_{atm} .

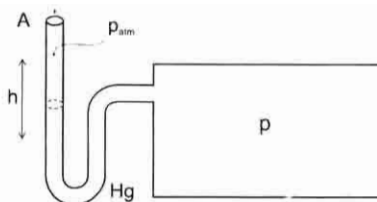


Figura 6. Manómetro de columnas paralelas

Sobre el mercurio actúan tres fuerzas: la del extremo superior de la columna izquierda, cuya magnitud equivale al producto $p_{atm} A$; la manifestada en la columna derecha, equivalente a pA ; y la debida al peso del mercurio, en el tramo de tubo que corresponde a la diferencia de alturas (h es positiva, pues supusimos p mayor que p_{atm}).

Las tres fuerzas descritas logran su equilibrio mecánico sólo cuando el mercurio en la columna de la derecha registra una cierta altura h . A partir de ese momento se cumple:

$$pA = p_{atm} A + \gamma h A.$$

al cancelar A , la presión no depende del área de contacto, tendremos:

$$p = p_{atm} + \gamma h \quad (1)$$

Entonces, la ecuación (1) muestra que la presión del recipiente, su *presión absoluta*, depende del valor de dos constantes locales: p_{atm} y γ . En cuanto a la altura h , la obtenemos del manómetro de columnas paralelas. La presión p se denomina *absoluta*, p_{abs} , y a γh se le denomina *presión manométrica*, p_{man} . Entonces la ecuación (1) se puede escribir:

$$p_{abs} = p_{atm} + p_{man} = p_{atm} + \gamma h$$

La constante local p_{atm} se mide con un barómetro y su valor, cotidiano o promedio, es proporcionado por observatorios u oficinas de meteorología. El valor del peso específico se consulta en tablas como la siguiente.

Tabla 1. Pesos específicos de líquidos, a 20 °C.

Sustancia	Densidad [kg/m ³]	Peso específico [N/m ³]
Agua	998.2	9 792.34
Alcohol etílico	790.0	7 749.9
Amoniaco	611.8	6 001.76
Glicerina	1 264	12 399.84
Glicol de etileno	1 116.6	10 953.85
Aceite de motor	888.2	8 713.24
Mercurio	13 579	133 210

OBSERVACIONES

1. La presión absoluta es la presión total —incluida la atmosférica— que un fluido ejerce sobre las paredes del recipiente que lo contiene. La presión absoluta es igual a cero cuando en el interior del recipiente no existe presencia de fluido (vacío absoluto).
2. La presión manométrica puede ser negativa, cero o positiva. Imaginemos que medimos la presión de una llanta de automóvil a la cual le hemos introducido o extraído aire a nuestro arbitrio. Se obtiene una lectura positiva del manómetro cuando el aire introducido a la llanta genera mayor presión que la atmósfera local. Si su lectura indica cero, es que el aire introducido y la atmósfera local tienen igual presión. Por último, un registro negativo indica que la presión atmosférica local es mayor que la presión en el interior de la llanta (la llanta está parcialmente evacuada; a esta lectura se le denomina presión de vacío).
3. En el manómetro de columnas paralelas el valor de h se estabiliza cuando se tiene equilibrio mecánico, entre las fuerzas de presión y el peso de la columna de mercurio. En ese momento, a nivel microscópico, los impactos de las moléculas del fluido en el recipiente alcanzan un promedio fijo por unidad de tiempo.

1.7 VOLUMEN ESPECÍFICO Y DENSIDAD

Junto con la temperatura y la presión, el concepto de volumen específico es fundamental para el estudio termodinámico de una sustancia. La razón es simple, los cambios de presión o de temperatura de un fluido están acompañados generalmente por la variación en el volumen y viceversa. En el *Sistema Internacional de unidades (SI)* el volumen tiene como unidad al metro cúbico. En este texto emplearemos también el litro ($1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ litros}$).

El volumen específico es el cociente del volumen de una sustancia (V en m^3) y de su masa m expresada en kg ; por lo tanto, $v = V/m$ (m^3/kg). El recíproco del volumen específico, la densidad, se denota con la letra griega *rho* minúscula: ρ (kg / m^3).

Densidad y peso específico de una sustancia se relacionan mediante la ecuación $\gamma = \rho g$. Notemos entonces que la ecuación entre las presión manométrica absoluta y atmosférica queda:

$$P_{abs} = P_{atm} + \gamma h = P_{atm} + \rho g h$$

Ejercicio 2. Muestre que las unidades de γ ($\gamma = \rho g$) en el Sistema Internacional son Newton sobre metro cúbico.

Ejercicio 3. ¿Son ciertas las siguientes relaciones entre (peso específico), (densidad), g (gravedad) y w (peso)? **a)** $w = m (\gamma/\rho)$; **b)** $\gamma = w/V$. Grafique cada una de estas ecuaciones.

Ejemplo 1. Una columna de mercurio se alza 0.15 m en un tubo cilíndrico. La densidad del mercurio es $13,579 \text{ kg/m}^3$. La presión atmosférica local es $P_{atm} = 79 \text{ kPa}$ y la aceleración gravitacional local es $g = 7.3 \text{ m/s}^2$. Determine las presiones absoluta y manométrica en la base del cilindro.

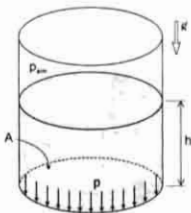


Figura del ejemplo 1

La presión es igual a la fuerza que ejerce el mercurio dividida entre el área del recipiente que lo contiene. Esta fuerza es igual al peso w del mercurio. Pero, a su vez, el peso lo podemos expresar en función del área. En efecto:

$$w = \gamma V = \rho g V = \rho g A h$$

donde A es el área del recipiente cilíndrico y h la altura de la columna de mercurio. La presión manométrica en la base es:

$$p_m = (\rho g \Delta h / A) = \rho g h$$

$$p_m = 13,579 \text{ (kg/m}^3\text{)} \times 7.3 \text{ (m/s}^2\text{)} \times 0.15 \text{ (m)}$$

$$p_m = 14\,869.0 \text{ (N / m}^2\text{)} = 14.87 \text{ kPa}$$

La presión absoluta es $p_{abs} = p_{atm} + \rho g h = p_{atm} + p_m$

$$p_{abs} = 14.87 \text{ kPa} + 79 \text{ kPa} = 93.87 \text{ kPa}$$

Ejercicio 4. Con base en la ecuación $p_{abs} = p_{atm} + p_m$, explique qué sucede con la magnitud de la presión manométrica cuando:

- La presión atmosférica y la presión del fluido en el recipiente son iguales.
- La presión atmosférica es mayor que la presión del fluido en el recipiente.
- ¿Qué significa que la presión manométrica sea negativa?
- ¿Puede darse el caso $p_{abs} < 0$?

Ejemplo 2. Muestre en una figura la relación entre la presión absoluta, presión de vacío, atmosférica y manométrica.

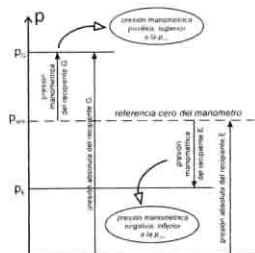


Figura del ejemplo 2

En la figura se muestra en forma gráfica la diferencia entre *presión absoluta* y *presión manométrica*, con ayuda del recipiente G cuya presión es superior a la atmosférica y el recipiente E que tiene presión inferior a la atmosférica.

Por supuesto, para cambiar de *presión absoluta* a *presión manométrica* basta con sumar o restar la p_{atm} local:

$$P_{abs} = P_{atm} + P_m$$

Ejercicio 5. En la parte inferior de un tubo cilíndrico, de un metro de altura, se encuentra atrapado aire mediante un pistón que se puede deslizar verticalmente. La presión del aire en estas condiciones es de 300 kPa. Se vierte mercurio en el tubo y la presión y el volumen del aire satisfacen, en todo momento, $pV = 1.8 \text{ kPa}\cdot\text{m}^3$. ¿Cuánto disminuye la altura del pistón antes de que se derrame el mercurio por el borde del tubo? Repita los cálculos para agua en lugar de mercurio.

En la siguiente tabla se resumen las unidades —en el Sistema Internacional— de las principales magnitudes físicas que hemos empleado hasta aquí.

Tabla 2. Unidades del SI

Longitud	metro, m
Masa	kilogramo, kg
Temperatura	kelvin, K
Tiempo	segundo, s
Área	m^2
Volumen	m^3
Fuerza	Newton, $\text{N} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$
Aceleración	m/s^2
Presión	$\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$
Volumen específico	$v, \text{m}^3/\text{kg}$
Densidad	$\frac{1}{v}, \text{kg}/\text{m}^3$
Peso específico	N/m^3

CAPÍTULO 2

RELACIÓN ENTRE PRESIÓN, VOLUMEN Y TEMPERATURA PARA LOS GASES

El estudio experimental, científico, del comportamiento de los gases se inicia con los experimentos sobre fluidos efectuados por *Torricelli* (1644). A continuación se desarrolla el trabajo de *Boyle* sobre el aire (1662) y el de *Charles* (1787). Posteriormente dicho estudio recibió un fuerte impulso con los trabajos experimentales y teóricos de *Gay-Lussac* (1805), *Dalton* (1808) y *Avogadro* (1811).

En este capítulo mostraremos tres resultados muy importantes: la Ley de *Boyle*, la Ley *Charles* y la Ley de *Gay-Lussac*. También mostraremos el empleo de estas leyes para analizar el comportamiento de los gases.

2.1 ESTADO Y PROCESO TERMODINÁMICO

Un cuerpo se encuentra en determinado *estado termodinámico*, cuando conocemos valores inequívocos que describen su existencia material. Un estado termodinámico queda definido al conocer, por ejemplo, tres magnitudes: su temperatura, su presión y su volumen específico.

Dos estados termodinámicos son iguales si lo son sus valores respectivos de temperatura, presión y volumen específico. Entonces, un cambio de estado ocurre al variar al menos uno de esos valores. Por ejemplo, si dos piezas de metal difieren en temperatura, al contactarse cambiarán de estado en estado hasta que ambas piezas alcanzan la misma temperatura (alcanzan su equilibrio térmico). En un cuerpo aislado —que no intercambia masa o energía con sus alrededores— volumen, presión y temperatura se estabilizan con el tiempo. Es decir, a partir de cierto momentos el estado termodinámico de este cuerpo es invariable.

El cambio de estado puede deberse a un sin fin de motivos: que el fluido se mantuvo en contacto térmico directo con otro cuerpo; o el fluido fue agitado con unas paletas; o recibió energía solar; o se comprimió mediante una pared móvil. Pero cualquiera que haya sido su cambio de estado, queda cuantificado exclusivamente por el cambio en los valores de presión, temperatura y volumen desde el estado inicial al estado final:

$p_2 = p_1$, $V_2 = V_1$, $T_2 = T_1$. El cambio de estado de un fluido a todo lo largo de un ciclo es cero; aunque desconozcamos la causa que modificó las variables de un estado a otro.

El cambio de uno a otro estado se denomina *proceso termodinámico*. La colección sucesiva de estados termodinámicos, que llevan de uno a otro estado, se denomina *trayectoria*. En adelante emplearemos proceso y trayectoria como sinónimos.

En todo el texto supondremos que al efectuar mediciones en cierto cuerpo no se altera o modifica su estado termodinámico. Es decir, el cuerpo permanece en un estado determinado salvo que en sus alrededores se produzcan cambios que lo modifiquen.

OBSERVACIONES

1. Si fragmentamos un cuerpo y sumamos el volumen de estos fragmentos, el resultado numérico coincide con el volumen original del cuerpo completo. Entonces, el volumen de un cuerpo es invariante respecto a la descomposición que de él hagamos, siempre y cuando volvamos a reunir todos los trozos. El volumen es ejemplo de una *variable extensiva*, de una variable que depende de la cantidad de materia que se considere en un tiempo dado.
2. En cambio, presión y temperatura, volumen específico y densidad, son *variables intensivas*. Su valor no se modifica aunque efectuemos una división en el cuerpo. Cada una de las partes en que dividamos al cuerpo tendrá la misma presión, temperatura y volumen específico.
3. Si mantenemos fijas determinadas propiedades de un cuerpo no siempre se podrá inducir cambios en las restantes. En efecto, supongamos que deseamos estudiar el cambio de estado de un fluido, mediante variaciones de su peso específico $\gamma = \rho g$. Si mantenemos fija ρ no varía el peso específico, pues la aceleración gravitacional g es constante si nos mantenemos en un mismo lugar físico (por ejemplo dentro de un laboratorio). Es decir, peso específico y densidad del cuerpo no son variables independientes en un espacio tan pequeño.

Un caso diferente lo presenta el estudio de un gas en un cilindro-pistón. Fijemos su presión en una atmósfera; al variar la temperatura conseguimos cambios en su volumen. Es decir para que p - V - T del gas se mantengan fijas, deberemos *mantener constantes dos magnitudes cualesquiera*. Entonces la terna p - V - T está formada con variables termodinámicas independientes entre sí, pues al fijar una podremos todavía lograr que las dos restantes cambien.

2.2 LEY DE BOYLE

El inglés *Robert Boyle* realizó el primer estudio científico entre el volumen y la presión de un gas. Para ello se aseguró que una masa de aire y su temperatura permanecieran constantes. A continuación proporcionamos un breve esquema del dispositivo que empleó en sus experimentos (figura 7) y de la interpretación de sus observaciones.

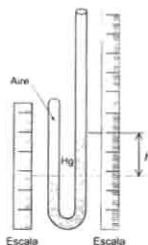


Figura 7. Aparato para el experimento de Boyle

El tubo de vidrio de la figura 7 está formado con dos columnas de diferente longitud; la más corta tiene cerrado el extremo superior, pero la columna más larga está abierta a la atmósfera. El diámetro D es el mismo para todo el tubo y el área transversal es fácil de calcular: $A = \pi D^2 / 4$.

Al introducir mercurio en este dispositivo, una cantidad fija de aire queda atrapada en la columna izquierda del tubo. La escala de la izquierda —trazada sobre papel y con sus divisiones en pulgadas— permite determinar la altura del aire atrapado. Por su parte, la escala a la derecha proporciona la altura de la columna de mercurio que presiona al volumen de aire atrapado.

En la tabla 3 se proporcionan algunos datos originales recopilados por *Robert Boyle* y *Richard Hooke*, en su estudio de la elasticidad volumétrica del aire.

El valor inicial de la primera columna es la longitud del aire atrapado en el tubo, cuando el mercurio ejerce una presión equivalente a la atmosférica (tal y como atestigua el primer valor de la segunda columna, $h = 0$). En efecto, el primer valor de la tercera columna indica que el mercurio está ejerciendo presión equivalente a la atmosférica. Por su parte, el cuarto renglón, primera columna, atestigua que el aire atrapado registró una reducción del 50% en su volumen; ahora su altura es la mitad y a esta situación le

corresponde el doble de presión, pues la altura h del mercurio pasó de 29 2/16 a 58 13/16 pulgadas.

Tabla 3. Resultados del experimento de Boyle

Longitud del aire (pulg)	Diferencia h del Hg (pulg)	Presión absoluta (29" 2/16 = 1 atm.)	Producto de los valores de las columnas 1 y 3
12	0	29 2/16	349
10	6 9/16	35 5/16	353
8	15 1/16	44 9/16	353
6	29 11/16	58 9/16	353
4	58 2/16	87 4/16	349
3	88 7/16	117 9/16	353

Los valores de la cuarta columna, para cada renglón, se forman con el producto de los números correspondientes en la 1ª y 3ª columna (volumen y presión del aire atrapado). La conclusión del experimento anterior puede expresarse así: *en una masa de aire, mantenida a temperatura constante, el volumen y la presión del aire varían de manera inversamente proporcional*. En otras palabras, en un gas sujeto al experimento anterior el producto de la presión y el volumen es, en cada estado, el mismo número.

Si en lugar de aplicar el peso del mercurio sobre una masa fija de gas empleamos un peso que se incrementa ligeramente (una carga creciente 1, 2, 3 ...6), registramos las mediciones de presión y volumen en cada estado y los incluimos en un diagrama, obtendremos una sucesión de puntos (estados) que sugieren una gráfica como la mostrada en la figura 8.

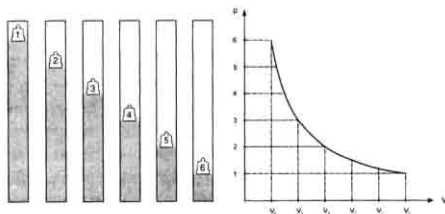


Figura 8. Compresión isotérmica del aire mediante la aplicación de peso

La *Ley de Boyle* también se puede expresar mediante la igualdad siguiente:

$$pV = \text{constante} = \text{cte}$$

en este curso p estará en Pascal y V en m^3 . La constante en esta ecuación siempre es positiva y sus unidades son: $(\text{Pascal})(\text{m}^3) = \text{N} \cdot \text{m} = \text{Joule}$.

Cuando se efectúan experimentos isotérmicos —para diferentes magnitudes de temperatura— se obtienen, por supuesto, constantes distintas. Entonces, la cantidad de Joules del producto pV es el mismo en cada proceso isotérmico, pero diferente para procesos isotérmicos distintos.

La relación que guardan dos estados diferentes (p_1, V_1) y (p_2, V_2) en un proceso isotérmico es:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

o empleando el volumen específico $v = V / m$:

$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

Ejemplo 3. En un proceso isotérmico el estado de un gas es de 100 kPa y 0.01 m^3 . Calcule el volumen para 1 kPa; 10 kPa; 1,000 kPa; 0.1 kPa; 0.01 kPa; 0.001 kPa.

La ecuación del proceso es $pV = \text{cte}$. Para determinar los volúmenes es necesario calcular la constante. Sabemos que la isoterma pasa por el estado $(100 \text{ kPa}, 0.01 \text{ m}^3)$, entonces:

$$pV = (100 \text{ kPa}) \times (0.01 \text{ m}^3) = 1,000 \text{ J}$$

Entonces, el primer volumen es $V_1 = 1,000 \text{ J} / 1,000 \text{ Pa} = 1 \text{ m}^3$. Los volúmenes restantes se calculan de manera semejante y son: 1.0; 0.1; 0.001; 10; 100 y 1,000 metros cúbicos.

Ejercicio 6. Dibuje en un diagrama p - V los siguientes procesos:

- $p = -1000 V + 300$. ¿Es este proceso isotérmico? ¿Porqué?
- Sean $A = (0.1 \text{ m}^3, 200 \text{ kPa})$ y $B = (0.2 \text{ m}^3, 100 \text{ kPa})$. ¿Son estados del proceso anterior?
- Ahora muestre la isoterma que pasa por estos dos estados.

Ejemplo 4. Determine si el ciclo de Otto tiene algún proceso isotérmico.

En un ciclo de Otto, el único proceso cuya gráfica se asemeja a la de un isotérmico se da entre los estados 1 - 2 o bien entre 3 - 4.

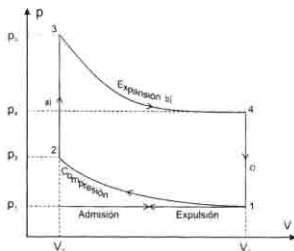


Figura del ejemplo 4

Pero sabemos que durante la admisión las temperaturas registran un aumento constante, y que durante la expansión señalan un continuo decremento. Entonces en este ciclo ningún proceso es isotérmico.

Ejercicio 7. Examine el ciclo de Diesel y determine si algún de sus procesos es isotérmico.

Ejemplo 5. Muestre que la ecuación $pV = \text{cte}$ se puede expresar como:

$$\frac{dV}{dp} = -\frac{V}{p}$$

Al diferenciar la ecuación $pV = \text{cte}$ se obtiene $pdV + Vdp = 0$; al despejar dV/dp obtenemos lo pedido. Para recordar que la ecuación anterior la obtuvimos suponiendo que la temperatura T es constante, se escribe:

$$\left(\frac{dV}{dp}\right)_T = -\frac{V}{p}$$

Entonces, en un proceso isotérmico la razón de cambio del volumen respecto a la presión es igual a menos el cociente del volumen y la presión.

2.3 SISTEMA

Para precisar los objetos de nuestro estudio nos valemos de palabras, figuras, fotografías o esquemas. De tal forma que aquello que deseamos analizar —una sustancia, una máquina, un dispositivo— queda claramente demarcado. Para esto mediante una frontera lo separamos de su exterior. Un objeto de estudio así precisado recibe el nombre genérico de *sistema*. Para representar los sistemas usamos gráficas, ecuaciones o palabras. En la práctica cotidiana —y en la enseñanza— no hacemos énfasis en diferenciar entre el sistema y su representación.

Por ejemplo, en el experimento de Boyle el sistema fue la masa invariable de aire encapsulado mantenido a temperatura constante. Fuera del sistema —aquello que no es el sistema, su exterior, sus *alrededores*— se encuentra la atmósfera, las escalas de papel, el propio Boyle, Hooke, etcétera. Entre este sistema y sus alrededores existe una clara frontera, el tubo de vidrio y el menisco izquierdo del mercurio. La cuidadosa experimentación que realizó Boyle sobre este sistema le llevó a una *representación*. Que puede ser: la tabla 1; o bien la descripción: “En un proceso isotérmico la *presión y el volumen del aire se encuentran en relación inversamente proporcional*”; o la gráfica de la figura 8; o la fórmula $pV = \text{constante}$. Sistemas como el estudiado por Boyle, que no intercambian masa pero sí energía, se denominan *cerrados*.

La representación del sistema deja en nuestras manos un mecanismo poderoso. Por ejemplo, es más económico —en todos sentidos— analizar los comportamientos de nuestro objeto de trabajo con base en la representación del sistema, que invertir recursos únicamente en más experimentaciones. Por representación adecuada del sistema entendemos la existencia de un dominio, o región, en el cual la representación del sistema es satisfactoriamente cercana al comportamiento observable del sistema.

Por ejemplo, actualmente sabemos que el comportamiento de una masa invariable de aire —durante un proceso isotérmico— está representado sensatamente por la ecuación $pV = \text{constante}$; siempre y cuando nos mantengamos dentro de una región delimitada por valores superiores a cero Celsius e inferiores a 10 MPa.

En cambio, cuando la presión de trabajo está en vecindades de 30 MPa, resulta insensato emplear la ecuación de Boyle para representar cambios de estado de un gas en un procesos isotérmico. Subsanaamos esta dificultad recurriendo a otras ecuaciones, llamadas de *gases reales*. El estudio de estas últimas ecuaciones no está incluido en este texto.

El ciclo de Otto permite otro ejemplo de sistema. La mezcla de aire-gasolina admitida fue nuestro sistema. Debido a que la cantidad de aire es muchísimo mayor que la de gasolina, la mezcla la podemos considerar como si fuese sólo aire. La representación de nuestro sistema la hicimos mediante palabras, una figura y un diagrama p - V . La

región de validez la establecen los intervalos determinados por los máximos y mínimos valores de temperatura, presión y volumen que suceden durante el ciclo.

A continuación analizaremos un gas sometido a la ley de Boyle. Para ello emplearemos la fórmula $pV = \text{cte}$ como representación del sistema.

Ejemplo 6. Analice el comportamiento de la presión en un proceso isotérmico, para valores de volumen muy grandes o muy pequeños.

De la ecuación $pV = \text{cte}$ despejamos la presión,

$$p = \frac{\text{cte}}{V}$$

cuando V sea muy grande:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} p = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\text{cte}}{V} = 0$$

y para V muy cercano a cero:

$$\lim_{V \rightarrow 0} p = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\text{cte}}{V} = \infty$$

Entonces, para cualquier sistema (gas) que satisface la ecuación $pV = \text{cte}$, conforme su volumen aumenta su presión se aproxima a la del vacío. En cambio, si el volumen del sistema se aproxima a cero, su presión será inmensamente grande.

Ejemplo 7. Empleando la primera y segunda derivada, analice el comportamiento de la presión en un proceso que satisface la ley de Boyle.

La primera derivada de p respecto al volumen es:

$$p' = -\text{cte} / V^2$$

Puesto que el signo de la primera derivada será siempre negativo, la presión disminuye —estado por estado— al aumentar el volumen. La segunda derivada respecto al volumen es:

$$p'' = \text{cte} / V^3$$

y entonces la segunda derivada de p respecto a V siempre es positiva (V siempre lo es). Consecuentemente, su gráfica es la de una curva cóncava hacia arriba.

El diagrama p - V de la figura siguiente muestra los resultados obtenidos sobre la ecuación $pV = \text{cte}$. Las isotermas son curvas cóncavas hacia arriba y con dos asíntotas: el eje vertical (presión) y el de volumen (eje horizontal).

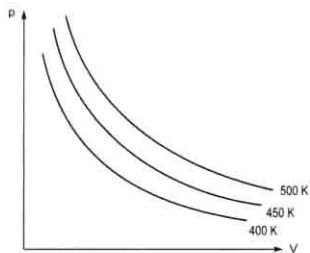


Figura del ejemplo 7. Isotermas en diagrama p - V

2.4 APLICACIONES DEL CONCEPTO DE SISTEMA Y DE LA REPRESENTACIÓN DEL SISTEMA

A continuación analizaremos el comportamiento termodinámico de dos dispositivos, diseñados para modificar la presión del gas contenido en un recipiente o almacén. Supondremos que su operación es isotérmica.

2.4.1 Bomba de vacío

La bomba de vacío se emplea para desalojar el gas contenido en un recipiente. La modelaremos con un cilindro-pistón, dos válvulas y un recipiente adosado al cilindro.

Denotaremos con V_1 el volumen del almacén (parte sombreada del diagrama de la figura 9) y con V_p el volumen izquierdo (cámara del pistón). La interacción de los elementos es la siguiente: cuando el pistón inicie su desplazamiento de derecha a izquierda, la válvula A se abre y algo de gas abandona el almacén; la válvula B se mantiene cerrada. Después, durante la carrera del pistón de izquierda a derecha, la válvula A se cierra y al abrirse B el gas es expulsado al exterior.

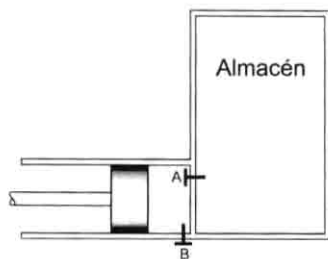


Figura 9. Bomba de vacío

Para analizar la bomba de vacío elegimos al fluido del almacén como nuestro sistema; dos estados de este sistema se muestran en la figura 10.

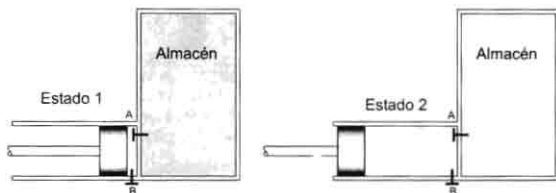


Figura 10. Desplazamiento del pistón de derecha a izquierda

El volumen del primer estado del gas lo denotamos con V_T y su presión con p_0 . En el estado 2, la presión con p_1 y al volumen $V_T + V_p$. Ahora, si el gas mantiene la misma temperatura durante el desplazamiento del pistón, estos dos estados están relacionados con la ecuación:

$$p_0 V_T = p_1 (V_T + V_p) \quad (2)$$

De la ecuación (2) concluimos que p_1 es menor que p_0 . Ahora el siguiente movimiento. El gas en el almacén tiene la presión p_1 , la válvula A cerró cuando el gas tenía esa presión y ocupa el volumen V_T ; cuando el pistón termine su desplazamiento hacia la

izquierda el gas tendrá de nuevo el volumen $V_i + V_p$, pero su presión cambiará a p_2 . La ecuación de Boyle enlaza estos dos últimos estados

$$p_1 V_1 = p_2 (V_1 + V_p) \quad (3)$$

Para comparar p_2 con la presión inicial p_0 , basta obtener p_1 de la igualdad (2), sustituir en (3) y despejar :

$$p_2 = p_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + V_p} \right)^2 \quad (4)$$

Como p_0 está multiplicado por un número menor a la unidad, p_2 es menor que p_0 . Al término de n desplazamientos del pistón, la relación entre la presión p_n y la presión inicial p_0 es:

$$p_n = p_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + V_p} \right)^n$$

y esta ecuación es un buen candidato de la representación del comportamiento de nuestro sistema. En efecto, debido a que

$$\frac{V_1}{V_1 + V_p} < 1 \quad \text{resulta que } p_n \rightarrow 0, \text{ cuando } n \rightarrow \infty$$

En consecuencia, nuestro sistema tendrá una presión más y más cercana a cero (vacío), conforme el número de recorridos del pistón sea suficientemente grande.

2.4.2 Compresor

La figura 11 muestra un bosquejo de este dispositivo, empleado para aumentar la presión de un gas —aire, oxígeno, nitrógeno, gas natural— mediante la disminución del volumen geométrico ocupado por el gas (o incrementar la masa de gas contenida en cierto volumen).

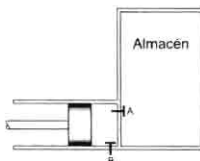


Figura 11. Compresor

En el compresor, durante el movimiento de derecha a izquierda del pistón, tendremos A cerrada y B abierta; de modo que una porción del gas del exterior es aspirado hacia la cámara del cilindro-pistón. Durante el movimiento del pistón de izquierda a derecha se abre la válvula A y se cierra la B. Fijemos nuestra atención en la sustancia contenida en el almacén y en los dos estados que se muestran en la figura 12.

Si la ecuación de Boyle es válida entre estos dos estados,

$$p_0 (V_T + V_p) = p_1 V_T \quad (5)$$

donde p_0 y $(V_T + V_p)$ son la presión y el volumen del primer estado. Los valores correspondientes al segundo estado los denotamos con p_1 y V_T . La igualdad (5) muestra que $p_1 > p_0$.

Antes de iniciar el próximo recorrido notemos que la presión en el volumen $(V_T + V_p)$ es p_1 ; así sucede porque la presión del tanque se impone sobre la presión de la masa de aire que entró del exterior. Concluido el segundo recorrido de izquierda a derecha del pistón, tendremos:

$$p_1 (V_T + V_p) = p_2 V_T \quad (6)$$

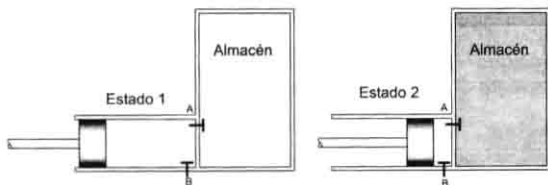


Figura 12. Desplazamiento del pistón hacia la derecha en el compresor

De (5) y (6) se obtiene,

$$p_2 = p_0 \left(\frac{V_T + V_p}{V_T} \right)^2$$

y después de efectuados n desplazamientos, la presión p_n y la inicial p_0 satisfacen la siguiente representación:

$$p_n = p_0 \left(\frac{V_T + V_p}{V_T} \right)^n \quad (7)$$

y por consiguiente $p_n \rightarrow \infty$, cuando $n \rightarrow \infty$, ya que $\frac{V_T}{V_T + V_P} > 1$

OBSERVACIONES

1. Las figuras 10 y 12 no están a escala, usualmente la cámara del pistón tiene un volumen muchísimo menor que el volumen del almacén (una relación de volumen 1:1,200 no es extraña).
2. Las válvulas A y B se denominan *válvulas antiretorno*; su construcción es relativamente sencilla y son de empleo frecuente en el control del movimiento de fluidos.
3. Los compresores de pistón como el que hemos analizado, denominados *reciprocantes*, se emplean en una gran variedad de aplicaciones en la industria.
4. En la termodinámica es frecuente emplear el concepto de *volumen de control* para precisar nuestro objeto de análisis. El volumen de control es una región en el espacio, que contiene alguna sustancia u objeto que nos interesa estudiar y que puede recibir o entregar masa, de o hacia los alrededores. En Termodinámica, la representación de un volumen de control (o de un sistema) es mediante ecuaciones, gráficas o tablas de valores que involucran masa, presión, volumen y temperatura.
5. A partir de este momento dejaremos de enfatizar las distinciones entre sistema, su representación y la correspondiente región de validez de las afirmaciones. Diremos por ejemplo: "Al aplicar la ecuación de Boyle, tendremos..." en lugar de "Al tomar como representación de la ley de Boyle la ecuación $pV = \text{cte}$, tendremos..."

Ejemplo 8. Una bomba de vacío funciona isotérmicamente. ¿Cuántos recorridos realiza el pistón para que la presión del gas sea la centésima parte de la inicial?. Suponga que el almacén tiene un volumen de 300 litros y el volumen de la cámara del pistón es $V_P = 0.001 \text{ m}^3$.

Hemos visto que la presión inicial y cualquier otra presión mantienen la relación:

$$P_n = P_0 \left(\frac{V_T}{V_T + V_P} \right)^n$$

Como en este caso $p_0/p_n = 100$, $V_P = 0.001 \text{ m}^3$, $V_T = 0.300 \text{ m}^3$:

$$\left(\frac{V_T}{V_T + V_P} \right)^n = \frac{1}{100} \quad \left(\frac{0.3}{0.301} \right)^n = \frac{1}{100}$$

Para despejar n , el número de los desplazamientos del pistón, empleamos logaritmos en ambos miembros de la ecuación. Y al efectuar cálculos tendremos:

$$n = \frac{\ln(0.01)}{\ln(0.99966)} = 1,383.8$$

Entonces bastan 1,384 recorridos del pistón.

2.5 LEY DE GAY-LUSSAC

En esta sección conoceremos los resultados del estudio científico que determinó otra relación funcional para la terna p, V, T . Gay-Lussac, científico francés, en 1802 mostró evidencia experimental correcta sobre los cambios de volumen en una masa fija de gas, conforme variaba su temperatura. El proceso termodinámico se llevó a cabo a presión constante (proceso isobárico o isóbaro). Sus resultados experimentales se sintetizan con las palabras siguientes:

El aumento en la temperatura de una masa fija de gas, origina la misma razón de aumento en su volumen; siempre y cuando la presión en todo momento se mantenga constante.

La gráfica de la figura 13 muestra el resultado de tres experimentos efectuados por Gay-Lussac. V_0 representa el volumen inicial del gas a la temperatura de cero Celsius.

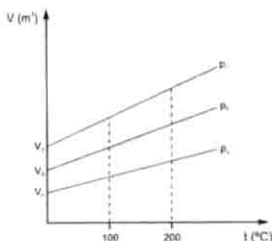


Figura 13. Resultados del experimento de Gay-Lussac

Con la figura concluimos lo siguiente: en todo proceso isobárico cerrado la relación entre V y t queda expresada con la ecuación de la línea recta: $V = V_0 \alpha_p t + V_0$, donde V_0 es el volumen inicial del gas, α_p es llamado el *coeficiente de dilatación cúbica a presión cons-*

tante y la temperatura t en Celsius. Por lo tanto, las unidades de α_p son de grados Celsius a la menos uno.

2.6 LEY DE CHARLES

Esta ley, derivada también de manera experimental en 1806, muestra la relación funcional entre la presión y la temperatura de una misma masa de gas, mantenida a volumen constante.

La ecuación válida para este proceso es,

$$p = p_0 \alpha_v t + p_0$$

donde p_0 es la presión del gas, a la temperatura $t = 0^\circ\text{C}$, α_v es el *coeficiente de expansión a volumen constante* y t su temperatura centigrada. La ley de Charles puede expresarse con las palabras siguientes:

La razón de cambio de la temperatura, de una misma masa de gas mantenida a volumen constante, es igual a la razón de cambio de su presión.

En la figura 14 se muestran los tres procesos vistos, isocórico, isotérmico e isobárico, en tres diferentes diagramas.

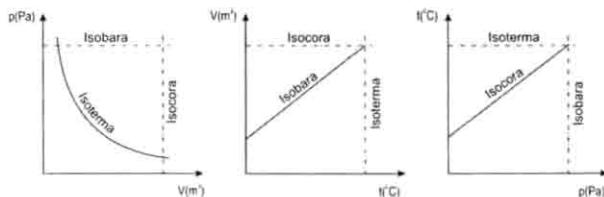


Figura 14. Representación de los procesos isocórico, isotérmico e isobárico

OBSERVACIONES

1. Cuando la variación de p , V o T de un gas está en concordancia con alguna de las tres leyes anteriores, se dice que el gas se comporta perfectamente, que se trata de un gas perfecto o que es un gas ideal.
2. Nominaremos al proceso a temperatura constante como isotérmico o isoterma, al de presión constante isobárico o isóbaro, y al proceso que deja fijo el volumen como isocórico, isócoro o isométrico. Lo anterior facilita nuestra escritura.
3. Efectuamos un cambio en el modo descriptivo al pasar del proceso isotérmico (Boyle) al proceso isocórico (Charles). Del primero presentamos una descripción del experimento, los valores reportados por los autores en su trabajo original, el enunciado de la ley y la ecuación correspondiente. En el caso de Gay-Lussac presentamos sólo gráficas de sus resultados experimentales, el enunciado y la ecuación. Del experimento de Charles se incluyó solamente el enunciado y la ecuación correspondiente.

Este cambio de tónica en la presentación debe entenderse como una seria invitación para que cada quien complete la información. En particular sugerimos poner atención especial tanto en el diseño de los experimentos como en los dispositivos empleados, pues tal afán resulta provechoso en la formación de un ingeniero. Ocasionalmente haremos invitaciones de este tipo, mediante la sugerencia de alguna actividad como la siguiente.

ACTIVIDAD

- a. Elaborar una propuesta para efectuar experimentos con aire, dirigidos a lograr mediciones razonables tanto en un proceso isobárico como en uno isométrico. Suponga escasos recursos económicos, pero no intelectuales.
- b. Elaborar un sencillo reporte, no más de doscientas palabras, explicando tanto los dispositivos como los procedimientos empleados —históricamente— para llevar a cabo los experimentos de Charles y de Gay-Lussac.

Ejercicio 8. La figura siguiente muestra gráficas de procesos termodinámicos. ¿Sobre cuál isoterma la temperatura es mayor? ¿Sobre cuál isóbara la presión es mayor? Demuestre sus afirmaciones.

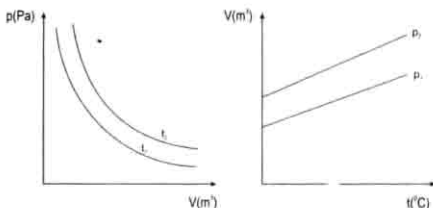


Figura del ejercicio 8. Dos procesos isotérmicos y dos procesos isobáricos

Ejercicio 9. Con diferentes colores señale las partes del diagrama p-V en las cuales las temperaturas sean mayores, iguales o menores a una temperatura T_0 fija.

Ejemplo 9. ¿En un ciclo de Otto se dan procesos isobáricos? ¿Isócoros?

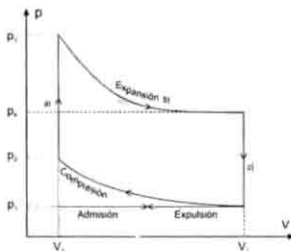


Figura del ejemplo 9

Se dan de los dos tipos. Por ejemplo, durante la admisión y la expulsión (descarga) claramente los procesos son isobáricos. En cambio, durante la combustión y en la transferencia de calor tenemos procesos isócoros.

2.7 La constante α

Tanto en la ecuación $V = V_0 \alpha_p t + V_0$ como en $p = p_0 \alpha_v t + p_0$ es necesario determinar los coeficientes α_p y α_v . La tabla 4 muestra estimaciones numéricas de estos coeficientes, para diferentes intervalos de temperatura en grados Celsius.

Tabla 4. Valores de los coeficientes α_p y α_v para diferentes temperaturas

Aire	Intervalo de temperatura, °C			
	0 - 50	0 - 100	0 - 150	0 - 200
$\alpha_p \times 10^6$	3675	3675	3674	3674
$\alpha_v \times 10^6$	3676	3674	3673	3672

La máxima diferencia numérica entre los valores de α_p y α_v es de cuatro millonésimas. Para otros gases las diferencias son muy semejantes; por consiguiente supondremos que α_p y α_v tienen el mismo valor, el cual será denotado con α . Las ecuaciones de Gay-Lussac y de Charles quedan:

$$V = V_0 (\alpha t + 1); \quad p = p_0 (\alpha t + 1)$$

En la actualidad, se ha estimado que $\alpha = 0.00366099 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Este valor es igual al recíproco de $273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$.

2.8 ESCALA KELVIN

Esta escala de temperatura debe su nombre al científico inglés William Thomson, Lord Kelvin (1824 - 1907). Es posible anticipar esta escala partiendo de la ecuación $V = V_0 (\alpha t + 1)$. En efecto, dos estados en una misma isóbara satisfacen:

$$V_1 = V_0 + V_0 \alpha t_1$$

y

$$V_2 = V_0 + V_0 \alpha t_2$$

Al dividir V_2 con V_1 , factorizar V_0 y simplificar tenemos:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{(\alpha t_2 + 1)}{(\alpha t_1 + 1)}$$

y al factorizar α y simplificar,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{t_2 + \frac{1}{\alpha}}{t_1 + \frac{1}{\alpha}}$$

Como α es numéricamente igual a $1/273.15$, tanto en el numerador como en el denominador podemos efectuar el cambio de variable:

$$T = t + \frac{1}{\alpha}$$

que hace corresponder a cada temperatura centígrada t el valor $T = 273.15 + t$. La ley de Gay-Lussac queda:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

o lo que es lo mismo,

$$\frac{V}{T} = \text{cte}$$

Ejercicio 10. Muestre que si empleamos el cambio de variable $T = t + 273.15$, la ley de Charles $p = p_0 (\alpha t + 1)$ queda:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{o simplemente} \quad \frac{P}{T} = \text{cte}$$

Ejemplo 10. Demuestre que la ley de Gay-Lussac se puede escribir en forma diferencial como $dV/dT = V/T$.

Al diferenciar la ecuación $V = \text{cte} \times T$, obtenemos $dV = (\text{cte}) dT$. Pero como $\text{cte} = V/T$, tendremos $dV = (V/T) dT$. De aquí concluimos que $dV/dT = V/T$. Entonces, en un proceso isobárico la razón de cambio del volumen respecto a la temperatura absoluta es constante, e igual al cociente del volumen entre la temperatura Kelvin.

OBSERVACIONES

1. La temperatura T no pertenece a la escala Celsius. Por ejemplo, a -273.15°C le corresponde el cero de la escala con la cual se mide T . De hecho, la fórmula $T = (1/\alpha) + t$ coincide con la escala Kelvin o escala absoluta de temperaturas; sus unidades se representan con la letra K.
2. Se puede anticipar la transformación $T = t + 273.15$, prolongando al segundo cuadrante las rectas $V = V_0 (\alpha t + 1)$ obtenidas por Gay-Lussac (ver la figura 14). El resultado se muestra en la figura 15.

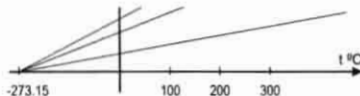


Figura 15. Determinación gráfica de la transformación $T = t + 273.15$

Ejercicio 11. Muestre que la ley de Charles se puede escribir en forma diferencial como $dp/dT = p/T$. (En un proceso isocórico, la razón de cambio de presión respecto a temperatura absoluta es constante, e igual al cociente de la presión y la temperatura absoluta de cualquiera de sus estados).

Ejemplo 11. Demuestre que entre dos estados de un proceso isobárico la temperatura mayor la tiene el estado más alejado del origen.

Denotemos los dos estados como (V_1, T_1) y (V_2, T_2) . La distancia del primer estado al origen, D_{01} , es:

$$(D_{01})^2 = (V_1)^2 + (p_1)^2$$

y la de (p_2, V_2) es:

$$(D_{02})^2 = (V_2)^2 + (p_2)^2$$

Puesto que la presión es la misma, la distancia mayor la tendrá el estado con mayor volumen. Digamos que es (V_2, T_2) ; entonces $V_2 > V_1$ y como

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

tendremos que $T_2 > T_1$.

Ejercicio 12. Muestre que entre los estados inicial y final de un proceso isócoro la temperatura mayor la tiene el estado más alejado del origen.

Ejemplo 12. Dadas dos isotermas diferentes en un diagrama p-V, determine cual de ellas tiene mayor temperatura.

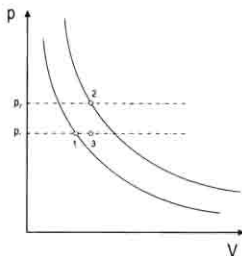


Figura del ejemplo 12

Siempre podemos elegir tres estados como los mostrados en la figura 12. Pero ya sabemos que $T_3 > T_1$ y que $T_2 > T_3$; entonces $T_2 > T_1$.

Por otra parte, es claro que la distancia del estado tres al origen es mayor que la del estado uno.

Ejemplo 13. Una misma masa de gas pasa por los cuatro estados siguientes:

1. (0.1 m³, 200 kPa); 2. (0.2 m³, 600 kPa), 3. (0.3 m³, 400 kPa), 4. (0.5 m³, 100 kPa).

Grafíquelos en un diagrama p-V y ordénelos de menor a mayor temperatura.

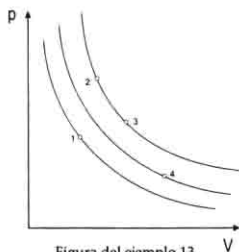


Figura del ejemplo 13

En la figura anterior se encuentran los cuatro estados. Debido a que los productos pV de son: $p_1V_1 = 20 \text{ kJ}$; $p_2V_2 = 120 \text{ kJ}$; $p_3V_3 = 120 \text{ kJ}$; $p_4V_4 = 50 \text{ kJ}$, los estados (p_2, V_2) y (p_3, V_3) están sobre la misma isoterma. Luego $T_1 < T_4 < T_2 = T_3$.

Ejercicio 13. Muestre los cuatro estados anteriores en diagramas p - T y V - T .

Ejercicio 14. Una masa fija de gas está en un cilindro pistón a 300 K y 60 kPa . Isobáricamente duplica su volumen, para después —en un cambio isocórico— sextuplicar su presión. Finalmente, un proceso isotermo reduce su volumen a la mitad. Grafique el enunciado anterior en un diagrama p - V y calcule la temperatura final del gas.

Ejercicio 15. Una masa fija de gas ocupa 0.001 m^3 . Isobáricamente triplica su volumen para después, mediante un proceso isocórico y después un isotermo, efectuar un ciclo. Grafique el enunciado anterior en un diagrama p - V ; calcule la presión inicial del gas suponiendo que la presión es 200 kPa al inicio del proceso isotérmico.

Ejercicio 16. Una masa fija de gas ocupa 0.001 m^3 a 300 K y 60 kPa . Isocóricamente duplica su presión para después isobáricamente sextuplicar su volumen. Finalmente un proceso isotermo duplica su volumen. Grafique el enunciado anterior en un p - V ; calcule la temperatura final.

Ejercicio 17. Una masa fija de gas disminuye su presión en un proceso isócoro. Luego, mediante un proceso isóbaro y después uno isotermo, efectúa un ciclo. Grafique el enunciado anterior en un diagrama p - V , suponiendo que pV en el estado inicial es igual a 60 J y que al término del proceso isóbaro el gas ocupa 0.01 m^3 ; calcular la presión en el segundo estado.

Ejercicio 18. Una masa fija de gas está a 300 K . Isotérmicamente aumenta de volumen, posteriormente en un proceso isócoro su temperatura se triplica y un proceso isóbaro le reduce el volumen a la tercera parte. Grafique el enunciado anterior en un diagrama p - V ; determine la temperatura final del gas.

Ejercicio 19. Una masa fija de gas disminuye isotérmicamente en 6 veces su volumen. Después, mediante un proceso isocórico su temperatura cae a un tercio; posteriormente un isóbaro le reduce la temperatura 4 veces. Grafique el enunciado anterior en un diagrama p - V ; calcule la temperatura inicial si la temperatura final es de 100 K .

Ejercicio 20. Una masa fija de gas, con volumen inicial de dos litros y 300 K, aumenta de temperatura en un proceso isocórico; un proceso isoterma le aumenta el volumen; luego uno isóbaro finaliza cuando su temperatura se duplica. Finalmente aumenta su presión sobre la isoterma de 400 °C y 60 J. Determine la presión inicial del gas.

Ejemplo 14. Un kg de aire a 30 °C y 100 kPa, confinado en un cilindro-pistón, duplica su volumen en forma isobárica. Luego duplica su presión en un proceso isométrico; en seguida cuadruplica su temperatura en un proceso isobárico. Después, sin variar de volumen, obtiene la presión del estado inicial; por último, sin cambiar presión, su volumen aumenta en la mitad.

- Grafique el proceso anterior en un p-V.
- Calcule la temperatura en los cuatro estados donde se cambia de un proceso a otro, así como la temperatura final.
- Calcule el área en la región del plano p-V comprendida entre el eje de las ordenadas y la gráfica del proceso.

Los cinco procesos se muestran en un diagrama p-V, en la figura 18.

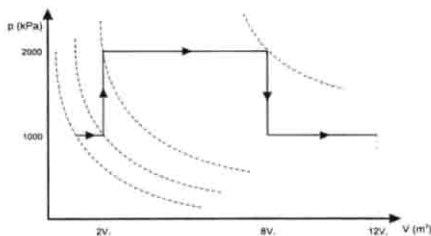


Figura del ejemplo 14. Expansión para 1 kg de aire, inicialmente a 30 °C

Las temperaturas las calcularemos con apoyo de la ley de Gay Lussac y de Charles. Entre el estado 1 y el estado 2:

$$T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 2T_1 = 606.3 \text{ K}$$

Entre 2 y 3, la ley de Charles afirma:

$$T_3 = 2 \times T_2 = 1,212.6 \text{ K}$$



Para los estados 3 y 4 la ley de *Gay-Lussac* permite obtener, $T_4 = 4T_3$. Es decir $T_4 = 4,850.4$ K. De 4 a 5 con la ecuación de Charles tenemos $T_5 = \frac{1}{2} \times T_4 = 2,425.2$ K. Por último, T_6 la obtenemos con la ecuación de *Gay-Lussac*: $T_6 = 1.5 \times T_5 = 3,637.8$ K.

El área de la figura es la suma de dos áreas rectangulares. El primer rectángulo tiene de base $(V_6 - V_1) = (12 V_1 - V_1)$ y su altura es 1000. La base del segundo es $(V_5 - V_2) = (8V_1 - 2V_1)$ y su altura $(2p_1 - p_1) = 1000$. Las operaciones dan por resultado un valor numérico del área igual a $1,479 \text{ (kPa} \cdot \text{m}_3) = 1,479 \text{ (kJ)}$.

Ejercicio 21. En un recipiente, con paredes rígidas de 0.2 m^3 , se tiene un gas ideal a 100 kPa y 300 K . Después de cierto calentamiento el gas obtiene una temperatura de 400 K . Determinar la presión final del gas.

Ejemplo 15. Un gas, inicialmente en el estado A, pasa sucesivamente a los estados B, C y D, como se muestra en la figura. En cada uno de los estados B, C, D, calcular p , V y T .

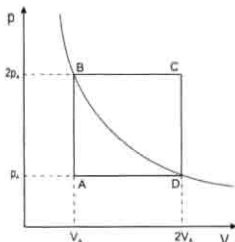


Figura del ejemplo 15. Estados A, B, C y D

En este ejemplo no se proporcionan valores numéricos de las mediciones p , V , T , por lo que los parámetros de los estados B, C, y D —como es lo usual— los expresaremos en función de los parámetros del estado inicial A.

Notemos que el proceso que liga al estado A con el B es isocórico; B y C están relacionados mediante un proceso isóbaro; C y D con un isócoro y finalmente D y A lo están isobáricamente. Para el estado B, tenemos $V_B = V_A$, $p_B = 2 p_A$. La Ley de *Charles* nos permite escribir la temperatura del estado B en función de la temperatura en A:

$$T_B = T_A \frac{p_B}{p_A} = 2T_A$$

Entonces B está determinado por $(2p_A, V_A, 2T_A)$. En el estado C se tiene $p_C = p_B = 2p_A$ y además $V_C = V_D = 2V_A$; la ecuación de *Gay-Lussac* nos apoya para calcular T_C :

$$T_C = T_B \frac{V_C}{V_B} = 2T_B = 4T_A$$

Entonces C está determinado por $(2p_A, 2V_A, 4T_A)$. Finalmente, al estado D le corresponden los parámetros $(p_A, 2V_A, 2T_A)$.

Ejercicio 22. Dos muestras de un cierto gas se encuentran a la misma temperatura, presión y volumen. Una se comprime isotérmica mientras que la otra isobáricamente, pero en ambas el volumen del gas se reduce a la mitad. Determine la relación entre las presiones finales de estos dos procesos, en función de las temperaturas.

Ejercicio 23. Supongamos que oxígeno gaseoso satisface la ley de *Boyle*, con la constante de la ecuación igual a 120. Si el volumen del gas pasa de 6 a 60 m³. ¿La presión aumenta también 10 veces?

Ejercicio 24. Aire en un cilindro-pistón ocupa un volumen de 0.004 m³ a 60 kPa. Mediante un proceso isotérmico, a 20 °C, su presión alcanza 5 kPa. Después, mediante un proceso isobárico, su volumen aumenta en doce litros. Dibuje una gráfica del proceso y calcule la temperatura en el último estado.

Ejercicio 25. CO gaseoso, cuya presión es una atmósfera y su temperatura 20 °C, se encuentra dentro de un cilindro-pistón con volumen de 0.3 m³. Un proceso isotérmico aumenta seis veces su presión y, posteriormente, un isobárico aumenta su volumen en 1.5 veces. Calcular la presión, el volumen y la temperatura en el estado final.

Ejercicio 26. Hidrógeno se encuentra en un cilindro-pistón a 0 °C, 1.5 m³ y 0.2 MPa de presión inicial. El gas es llevado por el proceso siguiente: primero, sin cambiar su volumen llega a un estado a partir del cual se inicia un proceso isobárico (la presión aquí es 12 veces la inicial), el cual termina al duplicar su volumen; por último, sin cambiar su volumen, alcanza una presión 24 veces mayor a la inicial. Calcular la temperatura, presión y volumen en los estados 2, 3, 4 así como el área que genera el proceso.

Ejercicio 27. Un kg de gas ideal expande su volumen mediante un proceso isotérmico. Luego alcanza su volumen inicial mediante un proceso isobárico. Por último, sin cambiar de volumen es llevado a su estado inicial. La temperatura del estado 3 es

igual a un sexto de la inicial. Grafique el proceso total en diagramas p-V; p-T y V-T. En cada estado exprese p, V, T en función del estado inicial.

Ejercicio 28. Un reporte afirma que un recipiente recién sellado, cuyo volumen es 20 m^3 , contiene un gas que aporta lecturas de presión y temperatura distintas en turnos consecutivos de trabajo. La lectura en el primer turno es 0.3 MPa y 30°C ; en el segundo 276 kPa y 0°C ; la del tercero 285 kPa y 3°C . ¿El sellado del tanque es perfecto?

Ejercicio 29. Un kg de gas tiene una presión de 100 kPa cuando ocupa 0.15 mm^3 en la cámara de un cilindro-pistón. Con base en resultados experimentales, la presión y volumen del gas están relacionados numéricamente mediante la ecuación:

$$p = b - 1500 V$$

Grafique en un diagrama p-V la ecuación anterior. ¿Qué presión le corresponde al volumen $3 \times 10^{-5} \text{ m}^3$? ¿Cuál sería el máximo intervalo de validez de esta ecuación?

Ejercicio 30. Las siguientes ecuaciones muestran relaciones numéricas experimentales entre las variables p, V, T de un kilogramo de ciertos gases. Mediante el cálculo diferencial grafique cada relación en un diagrama p-V.

- a) $p = 2.5 V - 1.75 V^2$
- b) $p = 22 V e^{-0.4V}$
- c) $p = (12 / V) + 6 + 0.24 V$
- d) $p = V (2.4 - V)^{0.5}$
- e) $T = (18 V^3 / R) + (2 V^2 / R)$
- f) $T = 12 V / R + 0.16 V^2 / R + 0.6 V^{1.5} / R$
- g) $p = (V + 1) / V$

ACTIVIDAD

- a. En no más de 150 palabras explique el funcionamiento del manómetro de tubo de Bourdon.
- b. En una segunda parte del reporte, en no más de 150 palabras, presentar cómo mide la presión sanguínea el dispositivo médico correspondiente.
- c. En una tercera parte incluir, en no más de 100 palabras, la medición de temperatura mediante un termopar.

- d. Explique, en no más de 200 palabras, el concepto de calibración y los procedimientos para calibrar alguno de estos tres dispositivos.

2.9 LA ECUACIÓN DE GAS IDEAL

Los procesos termodinámicos estudiados Boyle, Gay-Lussac y Charles mantienen alguna variable de la terna (p , V , T) constante. Sin embargo, hacia 1825 se pudo establecer que para cualquier proceso termodinámico la ecuación básica es:

$$pV = mRT \quad (8)$$

que se denomina *ecuación de los gases ideales*.

Una justificación intuitiva de esta ecuación es la siguiente. Supongamos que una masa m de gas se encuentra en un cilindro-pistón en el estado (p_1 , V_1 , T_1); en seguida, mediante un proceso desconocido, dicha masa de gas alcanza el estado termodinámico (p_2 , V_2 , T_2). La pregunta es la siguiente: ¿Cuál es la relación entre p , V , T entre estos dos estados arbitrarios?

Primero, mediante un proceso isotérmico obliguemos al gas a adquirir el estado (p_2 , V_2 , T_1). La ley de Boyle asegura que entre (p_1 , V_1 , T_1) y (p_2 , V_2 , T_1) la relación entre las variables es:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Ahora, como (p_2 , V_2 , T_1) y (p_2 , V_2 , T_2) tienen la misma presión podemos ligarlos mediante la ley de Gay-Lussac. Sus volúmenes y temperaturas correspondientes satisfacen:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Al despejar V_2 obtenemos:

$$V_2 = \frac{T_2}{T_1} V_1$$

y al sustituir este volumen en $p_1 V_1 = p_2 V_2$ se tiene:

$$\frac{p_2 V_2}{T_2} T_1 = p_1 V_1$$

de donde

$$\frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$$

Entonces, en todos los estados posibles de una misma masa de gas se generan, con el cociente pV / T , uno y el mismo valor numérico. Es decir, cualquier estado de un proceso termodinámico cerrado, sin cambio de masa, satisface:

$$\frac{pV}{T} = \text{cte}$$

Para calcular la constante de esta ecuación basta recordar la *Ley de Avogadro*: un kmol de cualquier gas, a la presión de 101,325 Pa y temperatura de 0°C (273.15 K), ocupa siempre un volumen de 22.4143 m³. Al sustituir estos valores en la igualdad anterior obtenemos:

$$\frac{(101.325 \text{ kPa}) (22.4143 \text{ m}^3/\text{Kmol})}{273.15 \text{ K}} = 8.314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}}$$

El valor 8.314 kJ/kmolK se denota con \mathfrak{R} y se le denomina *constante universal de los gases*. Entonces tenemos $pV = \mathfrak{R}T$, donde $v = V / n$ (n es el número de moles), o bien se puede escribir $pV = n\mathfrak{R}T$. Pero a su vez n es igual al cociente de la masa (m) y el peso molecular (M). Luego podemos escribir:

$$pV = mRT$$

donde p se expresa en Pa, V en m³, m en kg, T en K y $R = \bar{R} / M$; por lo tanto, las unidades de R son J/kgK.

La tabla 5 muestra el número y peso atómico, la masa molar y el valor de R de algunas sustancias. Conviene notar que R está expresado en kJ (1 kJ = 1000 J).

Tabla 5. Peso molecular y constante R para diferentes gases

Sustancia	Peso molecular (kg/kmol)	R (kJ/kg K)
Oxígeno (Número y peso atómico: 8 y 15.9994)	31.999	0.2598
Aire	28.97	0.2870
Vapor de agua	18.015	0.4616
Hidrógeno (Número y peso atómico: 1 y 1.00794)	2.016	4.1243
Nitrógeno (Número y peso atómico: 7 y 14.00674)	28.013	0.2968

Ejemplo 16. Un gas ideal mantiene entre su presión y volumen la relación $pV^{1.22} = \text{cte}$. Calcular la temperatura del gas cuando duplique su volumen.

Despejemos T_2 de la ecuación $p_2 V_2 = m R T_2$.

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{mR} = \frac{p_2 (2V_1)}{mR}$$

Pero la igualdad $p_2 V_2^{1.22} = \text{cte}$ permite afirmar que $p_2 V_2^{1.22} = p_1 V_1^{1.22}$. De aquí:

$$p_2 = p_1 (2)^{-1.22} = (0.43) p_1$$

y entonces:

$$T_2 = 0.86 \frac{p_1 V_1}{mR} = 0.86 T_1$$

La temperatura final del gas es 14% menor respecto a la temperatura inicial.

Ejemplo 17. Diferenciar la ecuación $p v = R T$ para obtener relaciones de razón de cambio entre las variables p , v , T , en los procesos, isócoro, isóbaro e isoterma.

Al diferenciar $p v = R T$ tenemos: $p dv + v dp = R dT$.

a) Si v es constante (isócoro):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R}{v}$$

b) Si p es constante (isóbaro):

$$\frac{dv}{dT} = \frac{R}{p} = \frac{v}{T}$$

c) Si T es constante (isoterma):

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{p}{v} = -\frac{RT}{v^2}$$

Ejercicio 31. Muestre que:

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)\left(\frac{dp}{dv}\right)\left(\frac{dT}{dp}\right) = -1$$

Ejemplo 18. Para la ecuación $V = V(T, p)$, obtener la diferencial total del volumen respecto de la temperatura y la presión.

La diferencial total de $V = V(T, p)$ es, por definición,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (9)$$

notemos que esta diferencial toma en cuenta tanto la variación de V respecto de T , como la de V respecto a p . El primer sumando de la ecuación tiene un término entre paréntesis; es la derivada de V respecto a T , manteniendo la presión constante (proceso isobárico). Análogamente, el segundo sumando tiene entre paréntesis el comportamiento en forma diferencial del proceso isotérmico.

Ejercicio 32. Muestre que si $T = T(V, p)$ y $p = p(T, V)$, entonces la diferencial total de la temperatura y de la presión de un gas ideal son, respectivamente:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \quad (10)$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad (11)$$

Ejemplo 19. Dada la ecuación:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right) dp$$

muestre que el primer término entre paréntesis corresponde a un proceso isobárico y el segundo a uno isocórico.

Trabajemos con 1 kg de gas. Si el proceso es isóbaro $dp = 0$ y del ejemplo 17 obtenemos que el paréntesis restante es $p/R = T/v$. Entonces la ecuación (10) se reduce a:

$$dT = \frac{T}{v} dv$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dv}{v}$$

Al integrar la última igualdad entre los estados (T, v) y (T_0, v_0) , se tiene:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \ln \frac{v}{v_0}$$

o lo que es lo mismo,

$$\frac{v}{T} = \frac{v_0}{T_0} = \text{cte}$$

Luego, el primer término entre paréntesis de (10) corresponde en efecto a un proceso isóbaro. Supongamos ahora al proceso como isocórico; con $V = \text{cte}$ la ecuación (10) se reduce a:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp$$

pero del ejemplo 17 sabemos que

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v}{R} = \frac{T}{p}$$

por lo tanto, la ecuación (10) queda:

$$dT = \frac{T}{P} dp$$

de donde:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \ln \frac{P}{P_0}$$

y al eliminar logaritmos y despejar T/P se obtiene:

$$\frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0} = \text{cte}$$

Ejemplo 20. Obtenga la ecuación $pV = mRT$ a partir de la ecuación (9):

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

Sabemos que para un proceso isobárico $dV/dT = V/T$, y que en un proceso isotérmico se cumple $dV/dP = -(V/P)$. Al sustituir estas expresiones en (9) obtenemos:

$$dV = \frac{V}{T} dT - \frac{V}{P} dP$$

al dividir entre V se tiene:

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

Al integrar la igualdad anterior entre los límites (P_0, V_0, T_0) y otro estado cualquiera (P, V, T) se obtiene:

$$\ln \frac{V}{V_0} = \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{P_0}{P} = \ln \frac{T/T_0}{P/P_0}$$

y al eliminar logaritmos:

$$\frac{V}{V_0} \frac{P_0}{P} = \frac{T}{T_0}$$

entonces:

$$\frac{PV}{V} = \frac{P_0 T_0}{V_0} = \text{cte}$$

A partir de aquí podemos determinar la constante, justo en la forma que lo hicimos anteriormente y obtenemos

$$pV = mRT$$

Ejercicio 33. A partir de la ecuación (11):

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) dV$$

a) Obtenga la ecuación $pV = mRT$. b) Muestre que la ecuación se reduce a la ley de Boyle para un proceso isotérmico y a la ley de Charles para uno isócoro.

OBSERVACIONES

1. Si en este texto hubiéramos postulado la validez de la ecuación $pV = mRT$, las leyes de Boyle, Charles y Gay-Lussac las obtendríamos de la manera siguiente:

- Para el *proceso isobárico*, la ecuación $pV = mRT$ queda $V = KT$, donde $K = mR/p$ y el volumen es función de la temperatura. Es claro que dos estados cualesquiera de este proceso satisfacen $V_1/T_1 = V_2/T_2$ y esta ecuación es la ley de Gay-Lussac. En un diagrama V-T la gráfica de $V = KT$ es una recta con pendiente igual a K (ver figura 16).
- Si el proceso es *isocórico* la ecuación de gas ideal $pV = mRT$ se reduce a $p = kT$. En un diagrama p-T se tendrán rectas con pendiente igual a mR/v y ahora la presión está en función de la temperatura. Dos estados distintos en este proceso satisfacen $p_1/T_1 = p_2/T_2$ (ley de Charles). La gráfica de este proceso se muestra en la figura 17.
- Por último, para el *isotérmico* la ecuación $pV = mRT$ se reduce a $pV = \text{cte}$ (ley de Boyle) y en un diagrama p,V la ecuación correspondiente genera una hipérbola, para cada constante $k = mRT$ (ver figura 18).

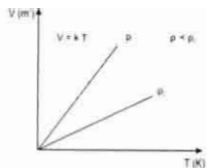


Figura 16. Proceso isobárico en el diagrama V-T

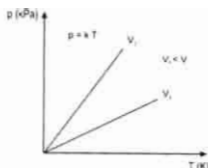


Figura 17. Proceso isométrico en el diagrama p-T

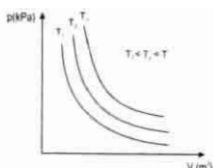


Figura 18. Proceso isotérmico en el diagrama p-V

Ejercicio 34. En la figura se muestra un par de procesos cerrados en sendos diagramas p-V. Compruebe que en ambos procesos se satisface la ecuación $T_2 p_1 V_1 = T_1 p_2 V_2$.

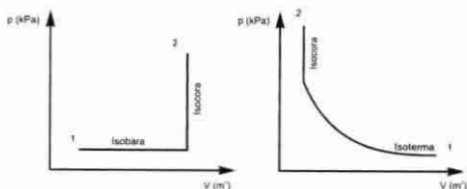


Figura del ejercicio 34

Ejemplo 21. Nitrógeno gaseoso se encuentra en un recipiente cerrado de paredes rígidas. Su presión es 1 bar y la temperatura 300 K. Calcular su volumen específico y su densidad.

El volumen específico lo obtenemos de la ecuación $pV = mRT$,

$$v = \frac{RT}{p} = \frac{[(0.2968 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}) (300\text{K})]/100\text{kPa}}{0.8904} = \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Y debido a que la densidad ρ es el recíproco del volumen específico, $\rho = 1.1231 \text{ kg/m}^3$.

Ejemplo 22. Un tanque de paredes rígidas y 3 m^3 contiene inicialmente hidrógeno (H_2) a 57°C y 300 kPa. Del tanque se escapa un poco de H_2 . Cuando el gas obtiene de nuevo su temperatura inicial, la presión es 200 kPa ¿Cuánto hidrógeno escapó?

La masa que escapó es igual a la diferencia entre las masas inicial y final dentro del tanque. La ecuación $pV = mRT$ nos proporciona la masa respectiva para cada estado. Como el volumen del hidrógeno es el mismo durante todo el proceso, la masa que escapó es:

$$m_1 - m_2 = \frac{(p_1 p_2)V}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(3 \text{ m}^3)}{(4.1242 \text{ kJ/kgK})} = 0.220 \text{ kg}$$

Ejemplo 23. Un tanque contiene 200 m³ de oxígeno a 2 MPa y 300 K. Se cuenta con una bomba de vacío que desaloja una dosis de 5 ml por cada desplazamiento, a 0.198 bar y 26.85°C. ¿Cuántas dosis de oxígeno puede proporcionar este tanque?

La respuesta se obtiene al dividir la masa inicial de oxígeno m_1 , en el tanque, entre la masa m_2 de cada dosis que extraerá la bomba. Como $m_1 = p_1 V_1 / RT_1 = 5,131.56 \text{ kg}$ y $m_2 = p_2 V_2 / RT_2 = 0.000127 \text{ kg}$, tenemos que el número de dosis será 4,040,404.

Ejemplo 24. Un globo de 70 m³ se llena con hidrógeno gaseoso a 300 K y 600 KPa. ¿Cuántos kg se pueden levantar con este globo?

Cuando el globo adquiera una posición definitiva en el espacio, ocupará un volumen idéntico al que ocuparía el aire a las condiciones termodinámicas dadas. A estos volúmenes iguales les corresponden —sin embargo— masas distintas, pues la R de cada gas es diferente. Entonces, la carga que se puede levantar estará dada por la diferencia entre la masa del aire y la masa del hidrógeno. Puesto que

$$m_{\text{aire}} = \frac{pV}{RT} = 487.8 \text{ kg} \quad \text{y} \quad m_{\text{hidrógeno}} = 33.945 \text{ kg}$$

se puede levantar una carga de 453.854 kg.

Ejemplo 25. Un gas ocupa un volumen V_1 a la presión p_1 . Sin variar de volumen su presión se reduce a la mitad; después, sin variar la presión, el gas duplica su volumen; finalmente, el gas es regresado a su presión y volumen original mediante un proceso isotérmico. Represente en un diagrama pV los procesos descritos. Determine la temperatura en cada uno de los estados donde se inician los procesos.

El diagrama de la figura siguiente muestra los tres procesos a que está sujeto el gas.

Con la *Ley de Charles* $p_2/p_1 = T_2/T_1$ se determina la temperatura en el estado 2, en función de T_1 . Como $2 p_2 = p_1$, entonces $T_2 = T_1/2$; es decir, la temperatura decae exactamente a la mitad. Entonces el estado 2 está definido por $(\frac{1}{2} p_1, V_1, \frac{1}{2} T_1)$.

Entre los estados 2 y 3 la presión es constante, $p_3 = p_2$. La ecuación válida en este proceso es $T_3/T_2 = V_3/V_2$, pero $T_3 = 2T_2 = T_1$. Luego el estado 3 se define por $(p_3 = \frac{1}{2} p_1, V_3 = 2 V_1, T_3 = T_1)$.

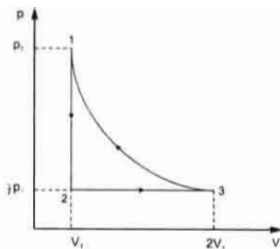


Figura del ejemplo 25

Ejemplo 26. Dos recipientes A y B están conectados mediante una válvula, inicialmente cerrada. El volumen del tanque A es 0.3 m^3 y contiene un gas a 5 bar y 600°C . El tanque B está evacuado por completo. La válvula que los conecta se abre momentáneamente y se vuelve a cerrar. Ahora la presión y temperatura que registra el recipiente A es 4 bar y 500°C . En cuanto al recipiente B, registra una presión de 1.5 bar y una temperatura de 270°C . ¿Cuál es el volumen del recipiente B?

En el primer estado, con la válvula cerrada, la masa total en ambos tanques es igual a la masa inicial m_{1A} en el tanque A. Cuando abrimos la válvula esta masa se reparte entre ambos tanques. Digamos que la masa final en A es m_{2A} y la final en B es m_{2B} . Las masas deben satisfacer la igualdad:

$$m_{1A} = m_{2A} + m_{2B}$$

La ecuación $pV = mRT$ y los datos proporcionados en el enunciado permiten expresar estas masas en función de presión, volumen y temperatura

$$m_{1A} = (500 \text{ kPa} \times 0.3 \text{ m}^3) / (R \times 873.15 \text{ K}) = 0.17179 / R [\text{kJ} / \text{K}]$$

$$m_{2A} = (400 \text{ kPa} \times 0.3 \text{ m}^3) / (R \times 773.15 \text{ K}) = 0.15521 / R [\text{kJ} / \text{K}]$$

$$m_{2B} = (150 \text{ kPa} \times V_{2B}) / (R \times 543.15 \text{ K}) = 0.27617 \times V_{2B} / R [\text{kJ} / \text{K m}^3]$$

En consecuencia, después de simplificar obtenemos:

$$0.17179 = 0.155209 + (0.27617 \times V_{2B}) / \text{m}^3$$

entonces el volumen el tanque B es $V_{2B} = 0.006 \text{ m}^3$.

Ejercicio 35. Se tiene un tanque de paredes rígidas en el cual se introducirán 400 toneladas de gas. ¿Cómo podemos hacer registros de la masa sin transvasar todo el gas?

Ejercicio 36. Dos recipientes rígidos A y B contienen un mismo gas y están conectados entre sí mediante una válvula. El recipiente A tiene un volumen de 3 m³, presión de 3 MPa y temperatura de 50 °C. En B el gas está a 100 kPa y 283.15 K. Después de poner los recipientes en comunicación la presión en ambos recipientes es de 1400 kPa y la temperatura de 20 °C. Calcular el volumen del recipiente B.

OBSERVACIONES

1. Es un hecho experimental conocido que para los gases el cociente pV/T se aproxima al valor R , cuando la presión p es cada vez más y más pequeña. Es decir, experimentalmente los gases satisfacen la relación siguiente:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV/T) = R$$

en consecuencia, para presiones bajas se satisface: $pV = mRT$.

2. Cuando gases como el aire, el nitrógeno o el oxígeno registran temperaturas mayores o iguales a 0 °C, y una presión de hasta 70 atmósferas (7 MPa), la ecuación $pV = mRT$ es adecuada para calcular sus variables termodinámicas. Y entonces el cociente pV/mRT es prácticamente igual a uno. Fuera de ese intervalo de temperatura y presión, el cociente difiere sensiblemente de uno y consecuentemente la ecuación pierde su utilidad. Para asegurar valores razonables de dichas variables, se recurre ya sea a otras ecuaciones (gases reales) o a valores de p , v , T calculados experimentalmente (tablas de propiedades).
3. Con base en la Teoría Cinética o la Termodinámica Estadística, también se han elaborado modelos que justifican la ecuación $pV = mRT$.
4. Recordemos que si la masa de un sistema permanece constante a lo largo de un proceso el proceso es cerrado. Al caso contrario se le denomina abierto. La ecuación $pV/T = \text{cte}$ es válida sólo para procesos cerrados.
5. Si dos sistemas no están en equilibrio térmico —es decir, tienen temperaturas diferentes— y son puestos en contacto directo entre sí, se origina una transferencia de energía en forma de calor que viaja del sistema caliente hacia el frío. Por lo tanto, la ecuación $pV = mRT$ anticipa que el calor se encuentra ligado con la terna de variables (p , V , T).
6. Por otra parte, el término pV de la ecuación de gas ideal está relacionado, como veremos, con el trabajo intercambiado por un sistema cerrado. Resulta entonces que $pV = mRT$ también anticipa que el trabajo está involucrado con las variables (p , V , T).

ACTIVIDAD

Elabore un reporte, de no más de 200 palabras, en el cual se indique el procedimiento que emplea la Termodinámica Estadística para explicar la ecuación $pV = mRT$.

CAPÍTULO 3

CALOR

Hacia finales del siglo XVIII, la temperatura quedó comprendida como el número observado sobre la escala de un termómetro y el calor como la interacción resultante entre cuerpos en desequilibrio térmico. Esta diferenciación sustancial se logró mediante la experimentación basada en el empleo del termómetro.

Algunos hechos “evidentes en sí mismos” fueron sopesados minuciosamente con ayuda del termómetro. Por ejemplo, que dos masas diferentes de la misma sustancia y a la misma temperatura, colocadas sobre calentadores idénticos —durante el mismo tiempo— adquieren temperaturas finales diferentes (el calor total transferido en cada caso influyó de modo distinto sobre las masas diferentes). También que masas iguales de sustancias diferentes, a la misma temperatura, puestas en el mismo calentador durante el mismo tiempo, adquieren temperaturas diferentes (el calor transferido en cada caso influyó de modo diferente sobre las sustancias distintas).

La termometría ayudó, también, a precisar la cantidad del calor necesaria para conseguir determinado cambio de temperatura en las sustancias. En resumen, la termometría permitió sustentar que la cantidad de calor transferida durante un proceso termodinámico está relacionada con la masa, el cambio de temperatura logrado y las características de la propia sustancia.

3.7 ECUACIÓN DEL CALOR

El análisis del comportamiento de dos masas m_A y m_B en contacto térmico, respecto a sus cambios de temperatura, ΔT_A y ΔT_B , condujo a resultados sustantivos para comprender el concepto de calor. Por ejemplo, que el cociente de los cambios de la temperatura es inversamente proporcional al de las masas respectivas:

$$-\frac{\Delta T_A}{\Delta T_B} = \frac{m_B}{m_A}$$

es decir:

$$m_A \Delta T_A = - m_B \Delta T_B$$

Este último resultado facilitó establecer procedimientos de fundición y de horneado más confiables, menos dependientes de nuestra percepción sensorial de “frio” o “caliente”. En efecto, pensemos que nuestro objetivo es que cierta cantidad de sustancia (m_A) pase de 20°C a 1200°C , y se mantenga en esta temperatura durante cierto tiempo. Para esto basta cuantificar la masa de otra sustancia (m_B) y su temperatura inicial, para saber a qué temperatura final debe mantenerse para asegurar el flujo de calor necesario hacia la primera.

Con apoyo en la ley de enfriamiento de *Newton*; los trabajos del médico inglés *J. Black* (1728-1799) sobre calor y temperatura; los del francés *Jean-Baptiste Biot* (1804) acerca de la conducción del calor en un conjunto finito de cuerpos discretos y —muy especialmente— los trabajos teórico-experimentales de *Joseph Fourier*, se consiguió establecer sensatamente que el calor Q transferido por una sustancia, satisface una ecuación de la forma:

$$\Delta Q = m C \Delta T \quad (12)$$

En el SI, ΔQ está en Joule; la masa m en kg; C en $\text{J/kg}\cdot\text{K}$, y ΔT se expresa en K o $^\circ\text{C}$.

Emplearemos la notación ΔQ (o bien Q_2 , Q_{12}) para indicar el flujo de calor intercambiado por un sistema que transita entre dos estados de un proceso. Sin embargo, en ningún caso Q debe entenderse como la “diferencia de calor” entre dos estados.

Precisar el valor de la constante C en la ecuación $\Delta Q = m C \Delta T$, para sólidos, líquidos o gases exigió también enormes esfuerzos experimentales. El procedimiento para determinar la C del agua se basa en la siguiente definición:

Una caloría (4.1841 Joule) es la cantidad de calor requerida para que un gramo de agua, a presión atmosférica, cambie su temperatura de 14.5°C a 15.5°C .

A partir de esta definición y con base en la ecuación $\Delta Q = m C \Delta T$, obtenemos de inmediato que para el agua $C_{\text{agua}} = 1 \text{ caloría / gr } ^\circ\text{C} = 4.1841 \text{ kJoule / kg } \cdot \text{K}$.

Ejemplo 27. ¿Cuántas calorías se requieren para que 700 kg de H_2O incrementen su temperatura, de 15°C a 35°C ?

Supondremos que la cantidad de calor requerida para avanzar grado por grado, en el intervalo de temperatura 15°C a 35°C , es siempre la misma. Entonces:

$$\Delta Q = \left(1.0 \frac{\text{cal}}{\text{gr}^\circ\text{C}}\right)(700\,000 \text{ gr})(35 - 15)^\circ\text{C} = 14 \text{ Mcal}$$

o lo que es lo mismo, se requieren $Q = 58.58 \text{ MJ}$.

Notemos que el calor transferido ΔQ tiene el mismo signo que el cambio de temperatura ΔT . Cuando ΔQ es positivo decimos que la sustancia recibió, admitió o que le fue transferido calor. Si ΔQ es negativo empleamos expresiones como: calor cedido, rechazado o disipado.

3.2 CAPACIDAD TÉRMICA DE UNA SUSTANCIA

Veamos el cálculo de C para una sustancia diferente al agua. En un recipiente, cuyas paredes no permiten la transferencia de calor, tenemos agua y un termómetro. Ahora introducimos al recipiente la masa m_s de la sustancia diferente, y esperaremos a que alcance su equilibrio térmico con el agua. El calor transferido por el agua durante este proceso es:

$$\Delta Q_{\text{agua}} = C_{\text{agua}} m_{\text{agua}} \Delta T_{\text{agua}} \quad (13)$$

Es factible determinar el valor ΔQ_{agua} pues $C_{\text{agua}} = 1$ caloría / gr $^{\circ}\text{C}$ y, con la ayuda de termómetro y balanza, podemos conocer la masa y el cambio de temperatura del agua. Ahora bien, la constante C de la otra sustancia es:

$$C_s = \Delta Q_s / m_s \Delta T_s \quad (14)$$

Es claro que la masa y el cambio de temperatura de la sustancia son fáciles de calcular. Respecto a ΔQ_s , su cálculo se basa en la consideración siguiente. Como el recipiente es *adiabático* —no permite transferencia de calor con el exterior— tendremos que:

$$(\text{calor transferido por la sustancia}) + (\text{calor transferido por el agua}) = 0$$

o bien:

$$\Delta Q_s = -\Delta Q_{\text{agua}}$$

Por lo tanto, ya conocemos ΔQ_s y con esto queda determinado el valor C_s de la sustancia **con respecto al del agua**. Es decir, que un valor de C_s igual a uno implica que la sustancia respectiva y el agua tienen un comportamiento del todo semejante entre sí, en lo que se refiere a cambios de temperatura y transferencia de calor.

Al considerar un kilogramo de sustancia ($m_s = 1$ kg) y obligarla a conseguir un cambio de temperatura de sólo un kelvin ($\Delta T_s = 1$), la ecuación (14) queda $C_s = \Delta Q_s$. Este

valor de la constante C es denominada la *capacidad térmica* de la sustancia (su *capacidad calorífica*, o su *calor específico*).

3.3 CAMBIO DE VOLUMEN Y TEMPERATURA EN LAS SUSTANCIAS

Los cambios de temperatura en las sustancias gaseosas tienen consecuencias notables sobre el comportamiento de su volumen y presión. En los líquidos y los sólidos esto no es así. Tomemos un sólido con forma de cubo y arista de longitud igual a uno. Digamos que por cada grado de temperatura su arista modifica su longitud en L unidades; el volumen del cubo entonces será:

$$(1 + L)^3 = 1 + 3L + 3L^2 + L^3$$

Veamos una tabla (tomada de la p. 542 de Holman J. P. *Métodos experimentales para ingenieros*), con algunos valores de L.

Tabla 6. Dilatación de algunos materiales en función de la temperatura

Metal (a 21.1°C)	L= Coeficiente de expansión lineal (°C ⁻¹ × 10 ⁴)	Volumen del cubo (1 + L) ³
Aluminio	0.230	1.000069
Cobre	0.160	1.000004
Hierro	0.120	1.000036
Acero estructural	0.126	1.0000378
Zinc	0.320	1.000096

Como vemos, por cada grado centígrado los aumentos de volumen están en el orden de las cienmilésimas.

Analizaremos ahora los cambios de volumen y presión de un gas. De la ecuación de gas ideal $pV = mRT$, tenemos

$$\Delta(pV) = m R \Delta T$$

y si hacemos $\Delta T = 1 \text{ K}$ y $m = 1 \text{ kg}$

$$\Delta(pV) = R$$

Y las variaciones del producto (pV) son directamente proporcionales a la constante R del gas. Finalmente, para los procesos isobáricos y los isométricos, la ecuación anterior queda:

$$\Delta V = p^{-1} R \quad \text{y} \quad p = \Delta V^{-1} R$$

La siguiente tabla muestra valores de V y p para 1 kg de gas, inicialmente a 100 kPa y 1 m³.

Tabla 7. Cambios de presión y volumen para 1 kg de gas cuya temperatura aumenta 1 K

Gas (0° C)	R (kJ / kg K)	ΔV (m ³)	Δp (kPa)
Octano (C ₈ H ₁₈)	0.07279	0.00073	0.073
Hidrógeno (H ₂)	4.12418	0.0414	4.124
Aire	0.287	0.00287	0.287

Como vemos los cambios no son minúsculos (especialmente los de presión).

OBSERVACIONES

1. El calor transferido en un proceso isobárico o isométrico depende de la masa, del gas particular que se trate y de su temperatura inicial y final (en consecuencia también de V y p).
2. Cuando un sistema no intercambia calor con sus alrededores ($\Delta Q = 0$) el proceso se denomina *adiabático*. Este proceso lo estudiaremos más adelante.
3. En la próxima sección veremos que al calcular $\Delta Q = m C \Delta T$, para un gas tendremos dos opciones para la constante C .

3.4 CAPACIDAD TÉRMICA A PRESIÓN O VOLUMEN CONSTANTE

El valor de C en un proceso a presión constante lo denotaremos con C_p y con C_v en un proceso isocórico. La tabla siguiente contiene valores de R y de C_p y de C_v (*calores específicos*) de algunas sustancias.

Tabla 8. Valores de R , C_p y C_v para diferentes gases

Gas	C_p (kJ / kg K)	C_v (kJ / kg K)	R (kJ / kg K)
Aire	1.00350	0.71650	0.28700
Hidrógeno	14.20910	10.08490	4.12418
Oxígeno	0.92160	0.66180	0.25983
Nitrógeno	1.04160	0.76480	0.29680
Agua (Vapor)	1.87230	1.4108	0.46152

Notemos que para elevar un Kelvin la temperatura de un kg de agua requerimos, 1,872.3 J en un proceso isobárico y 1,410.8 J en un proceso isocórico. Es decir, el isocórico requiere 24.6 % menos energía para alcanzar la misma temperatura. La tabla anterior también permite anticipar la relación: $C_p - C_v = R$. Posteriormente daremos una justificación analítica de esta ecuación.

En este texto, como es común en diversas aplicaciones de la ingeniería, C_p y C_v serán considerados como constantes en cualquier intervalo de temperatura que trabajemos. En resumen, el intercambio de calor de un gas sigue la ecuación:

$$\Delta Q = m C \Delta T$$

y en particular:

$${}_1Q_2 = m C_p (T_2 - T_1) \text{ para el proceso isobárico;}$$

$${}_1Q_2 = m C_v (T_2 - T_1) \text{ para el proceso isocórico.}$$

El proceso isotérmico requiere de un análisis muy particular; el experimento sobre el cambio de fase del agua mostrado en la siguiente sección (3.5) así lo indica.

3.5 CAMBIO DE FASE

En la figura 19 se muestra un dispositivo que contiene agua en fase sólida, a -25°C y una atmósfera de presión. Las paredes *Devar* consisten en hojas de vidrio, sobre las que se deposita un recubrimiento plateado (como un espejo), separadas por un espacio en el cual se ha hecho vacío. Un recipiente con estas características dificulta en extremo que la sustancia contenida transfiera energía en forma de calor. Los recipientes de este tipo reciben el nombre de *calorímetros*.

Continuemos con la presentación del experimento. Una resistencia eléctrica, sometida a una diferencia de voltaje, transfiere calor al hielo con el termómetro registramos los cambios de su temperatura conforme transcurre el tiempo. Simultá-

neamente, a través de una mirilla de vidrio colocada en el dispositivo, observamos la apariencia del agua conforme transcurre el experimento. Con los registros de tiempo, temperatura y la observación directa elaboramos una gráfica (ver la figura 20).

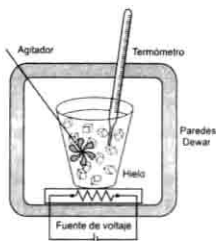


Figura 19. Calorímetro con paredes de Dewar

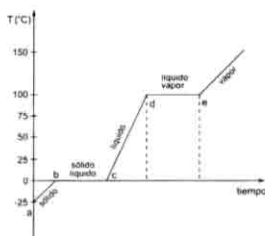


Figura 20. Evolución de la temperatura del agua en función del tiempo

Entre los estados *a* y *b* el agua se mantiene en fase sólida (hielo), aunque continuamente aumenta de temperatura. En *b* es evidente la presencia de agua en fase líquida dentro del recipiente. Entre *b* y *c* paulatinamente el hielo se convierte en agua (cambio de fase de sólido a líquido), mientras la temperatura permanece constante.

Entre *c* y *d* el agua ya en fase líquida aumenta constantemente de temperatura. En el estado *d* observamos la formación de vapor de agua. Entre *d* y *e* el líquido pasa a vapor —otro cambio de fase con temperatura invariable— y a partir del estado *e* el vapor de agua de nueva cuenta aumenta su temperatura.

Nos interesa resaltar que durante los dos cambios de fase, los procesos *b - c* y *d - e*, aunque al agua se le continúa proporcionando calor su temperatura permanece constante. En consecuencia, existen procesos termodinámicos en los cuales la sustancia está sometida a una transferencia de calor y sin embargo su temperatura es invariable.

OBSERVACIONES

1. Una sustancia pura es aquella cuya composición química es la misma y se mantiene uniforme en todo momento del proceso termodinámico que nos interesa. Cuando indicamos, por ejemplo, que trabajamos con oxígeno, nos referimos a la sustancia molecular pura formada exclusivamente con dos moléculas de oxígeno, tal como lo

indica su símbolo O_2 . En el caso de mezclas, como el aire, se debe tener cuidado especial durante los cambios de fase.

En este texto nos restringiremos a sustancias puras y no analizaremos el comportamiento termodinámico de una sustancia durante su cambio de fase.

ACTIVIDAD

- Elaborar un ensayo, de menos de 150 palabras, sobre la dilatación de los líquidos. Ejemplifique con agua y mercurio.
- Supongamos que ponemos al interior de nuestro armario dos objetos: un pañuelo y una olla de aluminio. Después de varios días ambos objetos estarán en equilibrio térmico. Por consiguiente tendrán la misma temperatura del medio ambiente que los rodea. Se nos propone poner en contacto directo con la piel de nuestro pecho ya sea el pañuelo o la olla de aluminio. Explique termodinámicamente por qué elegiremos, algunos de nosotros, el pañuelo y no la olla.
- Ponga agua en tres recipientes distintos. En el primer recipiente cuide que la temperatura del agua sea de 0°C ; en otro recipiente que esté a 30°C . En el último recipiente la máxima temperatura que usted soporte (no exceda los 55°C). Sumerja la mano izquierda en el agua a mayor temperatura y la derecha en el agua a cero grados; deje pasar un minutos y sumerja ambas manos en el recipiente con agua a 30°C . Según sus manos el agua en el recipiente a 30°C no se encuentra a la misma temperatura. ¿Porqué?

3.6 ECUACIÓN DEL PROCESO ADIABÁTICO

El proceso termodinámico en el cual no existe un flujo de calor se denomina *adiabático*. Ahora estudiaremos los cambios de presión volumen y temperatura a los que está sujeto un gas ideal, sometido a procesos que no registran intercambio de calor alguno.

3.6.1 El proceso adiabático

La ecuación que representa este proceso, para una masa invariable de gas, es:

$$p V^\gamma = \text{cte} \quad (15)$$

con $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. La siguiente tabla muestra el valor de γ para algunas sustancias.

Tabla 9. Valores de γ para diferentes gases

Sustancia	H ₂ O	He	O ₂	H ₂	N ₂
γ	1.327	1.667	1.393	1.409	1.4

Si en la ecuación $pV^\gamma = \text{cte}$ despejamos la presión, concluimos fácilmente lo siguiente:

- Cuando el volumen es muy grande (V tiende a infinito) p tiende a cero.
 - Por el contrario cuando p tiende a infinito V se aproxima a cero.
 - La primera derivada de p es negativa y la segunda derivada es positiva.
- Entonces, la gráfica del proceso adiabático es como se muestra en la figura 21.

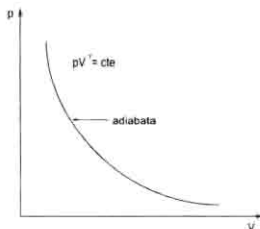


Figura 21. Proceso adiabático en el diagrama p-V

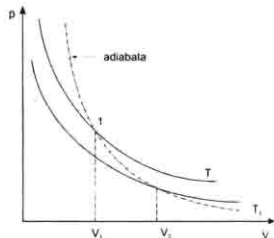


Figura 22. Adiabata y dos isotermas

Como vemos en un proceso adiabático la presión disminuye al aumentar el volumen (es decir, en una expansión); la presión aumenta al disminuir el volumen (durante una compresión). Si bien este comportamiento del proceso adiabático y su gráfica son análogos al los que posee el proceso isotérmico, en el siguiente ejemplo se señala claramente que entre ellos existen diferencias esenciales.

Ejemplo 27. Muestre que la temperatura en una adiabata no es constante.

Dos estados (p_1, V_1) y (p_2, V_2) de una adiabata siempre satisfacen:

$$p_1 V_1 = p_1 V_1 V_1^{-\gamma} = (mRT_1) V_1^{-\gamma}$$
$$p_2 V_2 = p_2 V_2 V_2^{-\gamma} = (mRT_2) V_2^{-\gamma}$$

Al igualar las dos últimas ecuaciones y simplificar queda:

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

entonces,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

La ecuación anterior afirma que los cambios de volumen, forzados en una adiabata, producen inevitablemente cambios de temperatura. En la figura 22 una adiabata corta a dos isotermas, puesto que la temperatura en la adiabata no es constante.

Ejemplo 28. Mediante un proceso adiabático H_2 pasa por el estado 0.012 m^3 y 274 K . Determine su volumen para cada una de las temperaturas: 300 K , 350 K , 600 K , 200 K y 100 K .

Para el Hidrógeno $\gamma = 1.409$. El volumen que le corresponde a $T_2 = 300 \text{ K}$ en un proceso adiabático lo obtenemos sustituyendo $V_1 = 0.012 \text{ m}^3$ y $T_1 = 274 \text{ K}$ en la ecuación del ejemplo 27, para luego despejar V_2 :

$$V_2 = (0.91333)^{2.44499} (0.012 \text{ m}^3) = 0.009614 \text{ m}^3$$

Entonces, al estado con temperatura 300 K le corresponde el volumen 0.009614 m^3 . Los volúmenes restantes se determinan de manera similar y sus valores son:

$$0.006595 \text{ m}^3, 0.001766 \text{ m}^3, 0.02591 \text{ m}^3 \text{ y } 0.14108 \text{ m}^3$$

Ejercicio 37. Determine la constante de la adiabata del problema anterior y grafique la ecuación resultante en un diagrama p-V.

Ejercicio 38. Justificar analíticamente lo siguiente:

- Una adiabata y una isoterma tienen un único estado termodinámico en común.

b. Que a partir de este estado común, se cumple lo siguiente: a su izquierda la presión de la adiabata siempre es mayor que la presión de la isoterma; a la derecha la presión de la isoterma siempre es mayor que la de la adiabata.

3.7 RELACIONES ENTRE P, V Y T EN UN PROCESO ADIABÁTICO

Al aplicar la ecuación (15), $pV^\gamma = \text{cte}$, a dos estados diferentes (p_1, V_1) y (p_2, V_2), se establece que $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$. Luego, la relación entre volumen y presión en un proceso adiabático es:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma \quad (16)$$

Del ejemplo 27 sabemos que la relación entre el volumen y la temperatura es:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (17)$$

En cuanto a la presión y la temperatura; de la ecuación $pV^\gamma = \text{cte}$ tenemos

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \frac{V_2}{V_1}$$

La ecuación (17) permite cambiar el primer cociente de volúmenes por uno de temperaturas, y con la ecuación (16) el cociente de volúmenes restante se convierte en uno de presiones:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

y al simplificar:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \quad (18)$$

Entonces, en una expansión adiabática tenemos menor presión menor temperatura y mayor volumen. Durante una compresión adiabática se obtiene mayor presión y temperatura, a menor volumen.

Ejercicio 39. Gas octano, C_8H_{18} , pasa por 273 K y 100 kPa en un proceso adiabático.

a. Determine la presión que corresponde a las temperaturas 300 K, 600 K, 200 K y 100 K.

b. En un diagrama p-V grafique la adiabata y las 4 isotermas correspondientes.

3.8 APLICACIONES DE LOS PROCESOS ADIABÁTICOS

Analizaremos ahora los ciclos de Otto y de Diesel (ver figura 23) suponiendo que tanto la compresión como la expansión de estos ciclos corresponden a procesos adiabáticos. Esta suposición, justificada en la práctica, se deriva de los hechos siguientes: durante estos tiempos en los dos ciclos no sucede combustión alguna y las válvulas permanecen cerradas; en consecuencia, no escapa masa y no existe transferencia de calor entre la sustancia y el exterior.

En cada uno de estos ciclos, durante la admisión y la descarga se transfiere calor en la misma magnitud, si bien en la admisión es positivo y negativo en la descarga. Entonces, en un ciclo estos dos flujos de calor se anulan mutuamente. Por lo que respecta a los procesos de expansión y compresión, como ya dijimos, son adiabáticos.

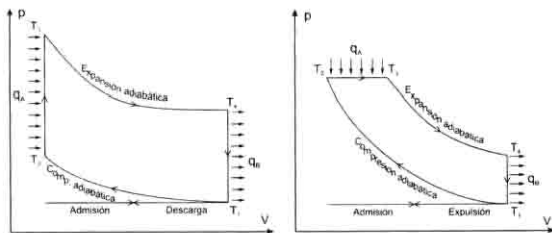


Figura 23. Expansión y compresión adiabática en los ciclos de Otto y Diesel

En consecuencia, sólo existen dos transferencias de calor de interés en cada uno de los ciclos. La magnitud del calor transferido, por unidad de masa (J/kg), está determinada por las ecuaciones:

Ciclo de Otto:

$$1) q_A = C_v (T_3 - T_2)$$

$$2) q_B = C_v (T_1 - T_4)$$

Ciclo Diesel:

$$1) q_A = C_p (T_3 - T_2)$$

$$2) q_B = C_v (T_1 - T_4)$$

en las fórmulas anteriores q_A denota el calor admitido y q_B el cedido, por cada kg de sustancia.

Ejemplo 29. Un ciclo Diesel cuya sustancia de trabajo es aire, tiene una relación de compresión $V_1/V_2 = 17$. Al inicio de la compresión se registra $p_1 = 100 \text{ kPa}$ y $T_1 = 15^\circ\text{C}$. Se sabe que la máxima temperatura del ciclo es 2500 K . Calcular los calores, admitido y cedido, por 1 kg de aire.

Como ya sabemos, en este ciclo existen dos flujos de calor: el admitido (proceso 2-3) y el rechazado (4-1). Así, debemos calcular $q_{23} = C_p (T_3 - T_2)$ y $q_{41} = C_v (T_1 - T_4)$. Para aplicar estas ecuaciones necesitamos las cuatro temperaturas del ciclo.

La primera temperatura es $T_1 = 15^\circ\text{C} + 273.15^\circ\text{C} = 288.15 \text{ K}$. Para calcular la temperatura T_2 (final de la compresión) empleamos,

$$T_2 = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} T_1$$

y obtenemos $T_2 = (17)^{0.4} (288.15) = 895.0 \text{ K}$. La temperatura máxima de $2,500 \text{ K}$ corresponde al final de la combustión, así $T_3 = 2500 \text{ K}$. Durante la expansión adiabática de 3 a 4 se satisface:

$$T_4 = \left(\frac{V_3}{V_1} \right)^{\gamma-1} T_1$$

y el valor de T_4 es $T_4 = T_3 (V_3/V_1)^{0.4} = T_3 (V_2 T_3/V_1 T_2)^{0.4} = (2500) [(1/17) (2500/895)]^{0.4} = 1214 \text{ K}$

Ahora, con las dos primeras temperaturas y $C_p = 1.0035 \text{ kJ/kg}$, calculamos q_{23} :

$$q_{23} = C_p (T_3 - T_2) = 1.0035 (2500 - 895) = 1610.6 \text{ kJ/kg}$$

Puesto que q_{23} es positivo este calor es el admitido por la sustancia durante la combustión. En forma análoga, con $C_v = 0.7165 \text{ kJ/kg}$ se obtiene:

$$q_{41} = C_v (T_1 - T_4) = 0.7165 (288.15 - 1214) = -663.4 \text{ kJ/kg}$$

Ahora tenemos un calor negativo, el que la sustancia transfiere al exterior.

Ejercicio 40. Un ciclo Otto tiene una relación de compresión de doce unidades ($V_1/V_2 = 12$), y el cociente de las presiones durante el tiempo de combustión es de cinco ($p_3/p_2 = 5$). Al inicio de la compresión $P_1 = 0.1 \text{ MPa}$ y $T_1 = 280 \text{ K}$. Calcular p , V y T de cada estado, así como el calor admitido y el rechazado. Suponga $\gamma = 1.35$, $C_v = 0.7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ y $m = 1 \text{ kg}$.

Ejemplo 30. En un cilindro-pistón se tienen 0.225 kg de O_2 gaseoso a 300 K y 0.010 m^3 . Posteriormente el oxígeno duplica su presión a volumen constante. Después, alcanza

su presión inicial mediante un proceso adiabático. Finalmente obtiene su estado inicial mediante un proceso isobárico. Calcule (p , V , T) en cada estado y los calores transferidos.

Los valores de C_p , C_v , R y se obtienen de tablas. En el estado inicial debemos calcular la presión p_1 :

$$p_1 = \frac{(0.25983) (0.225) (300)}{0.010} = 1\,753.8 \text{ kPa}$$

La presión en 2 duplica a la inicial, entonces $p_2 = 2 (1\,753.85) = 3\,507.7 \text{ kPa}$. La presión en el estado tres es la misma que p_1 , entonces $p_3 = 1\,753.8 \text{ kPa}$.

Como los volúmenes en el estado 1 y en el 2 son iguales, $V_1 = V_2 = 0.01 \text{ m}^3$. Debido a que el proceso entre los estados 2 y 3 es adiabático, se tiene:

$$V_3 = V_2 (2)^{1/1.393} = (0.01)(2)^{1/1.393} = 0.0164 \text{ m}^3.$$

Pasemos a las temperaturas. Sabemos que $T_1 = 300 \text{ K}$ y que los estados 1 y 2 están ligados isocóricamente; entonces:

$$T_2 = T_1 (p_2/p_1) = 600 \text{ K}$$

Para la temperatura T_3 nos apoyamos en la ecuación de temperatura y volumen del proceso adiabático:

$$T_3 = T_1 (V_1/V_3)^{\gamma-1}$$

por lo que:

$$T_3 = 600(0.8233)^{0.393} = 494.0 \text{ K}$$

Ahora finalmente, podemos obtener los calores. Entre el estado inicial y el segundo se desarrolló un proceso isócoro, de modo que:

$${}_1Q_2 = (0.225) (0.6618) (300) = 44.7 \text{ kJ}$$

Entre el estado 2 y el 3 el calor es cero $Q_{23} = 0$. El calor restante se transfiere en un proceso isobárico; entonces:

$${}_3Q_1 = (0.225) (0.9216) (-194) = -40.02 \text{ kJ}$$

Ejemplo 31. En la figura siguiente se muestran dos procesos diferentes llevan un kg de gas ideal del estado A al estado C. La presión en B y el volumen en C duplican, respectivamente, a los de A. Si $C_v = 2R$ calcule el calor intercambiado en ABC y ADC.

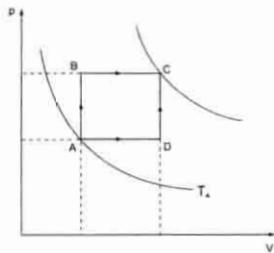


Figura del ejemplo 31. Procesos

Para calcular los cuatro calores necesitamos las temperaturas en los estados A, B, C, D. Expresaremos estas temperaturas en función de T_A . Entre A y B vale

$$T_B / T_A = (P_B / P_A) = (2P_A / P_A)$$

y entonces:

$$T_B = 2T_A$$

Puesto que $T_C / T_B = (V_C / V_B)$, la temperatura en C queda $T_C = 2T_B = 4T_A$. Finalmente, para D se tiene $T_D = (V_D / V_A) T_A$; en consecuencia, $T_D = 2T_A$.

El calor transferido por kilogramo de masa, entre A y C pasando por B, q_{ABC} es igual a la suma de los calores ${}_A q_B$ y ${}_B q_C$:

$${}_A q_B = C_v (T_B - T_A) = 2RT_A$$

Puesto que $C_p - C_v = R$ entonces $C_p = 3R$ y como el proceso de B a C es a presión constante, se tiene:

$${}_B q_C = C_p (T_C - T_B) = 3R(2T_A) = 6RT_A$$

El calor total transferido en ABC es $q_{ABC} = 8 RT_A$.

Para ADC los calores parciales son ${}_A q_D = 3 RT_A$ y ${}_D q_C = 4 RT_A$; en consecuencia el intercambio total de calor en ADC es:

$$q_{ADC} = 7 RT_A$$

Observe que ambos procesos, ADC y ABC, llevan a la sustancia del estado A al B, pero los calores intercambiados en uno y otro proceso resultan diferentes. Así, *a diferencia del comportamiento de las variables (p, v, T) el calor transferido de un estado a otro depende del proceso considerado y en un ciclo no necesariamente es cero*. En efecto, al invertir el sentido en que se efectúa el proceso CDA conseguimos un proceso cíclico ABCDA; el calor total intercambiado por la sustancia en este ciclo es:

$$q_T = 8 RT - 7 RT = RT$$

3.9 CICLO BRAYTON

La figura 24 se muestra un ciclo diferente al de Otto y el de Diesel. Se trata del ciclo de *Brayton*. Este ciclo se emplea para diseñar turbinas de gas, como las de los aviones comerciales, o en plantas generadoras de energía eléctrica.

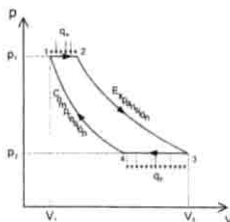


Figura 24. Ciclo de Brayton

El desarrollo de este ciclo es el siguiente. Durante el proceso isobárico de 1 a 2, la sustancia admite calor; después se expande adiabáticamente de 2 a 3; del estado 3 al 4 la sustancia transfiere isobáricamente calor al exterior; finalmente, otro proceso adiabático, de 4 a 1, lleva a la sustancia a su estado inicial.

Ejercicio 41. Suponga que 1 Kg de O_2 efectúa un ciclo Brayton. Si $T_1 = 280$ K, $p_1 = 12$ p_a, $V_2 = 8V_1$, calcule el valor de las temperaturas restantes.

Ejemplo 32. Sea que dos isotermas distintas cortan a dos adiabatas diferentes, como se muestra en la figura. Determine la relación volumétrica que forzosamente satisfacen los cuatro puntos de corte.

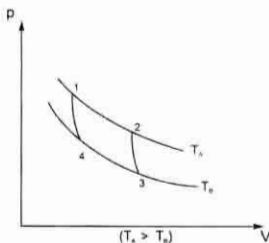


Figura del ejemplo 32. Dos adiabatas con dos isotermas

Entre los estados 2-3 y los estados 1-4 las relaciones entre temperatura y volumen son:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

y

$$\frac{T_1}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

Pero $T_2 = T_1$ y $T_3 = T_4$; entonces los segundos miembros de las ecuaciones anteriores son iguales entre sí. Como además el cociente de volúmenes respectivo tienen el mismo exponente, la relación volumétrica de los estados de corte es:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

OBSERVACIONES

1. En este momento, contamos sólo con dos ecuaciones para calcular el calor que intercambia un gas ideal con otros sistemas. Sin embargo, son suficientes para cuantificar el calor transferido en los ciclos fundamentales como Otto, Diesel y el Brayton.
2. En la ecuación $pV^\gamma = \text{cte}$ podemos cambiar el exponente $\gamma = C_p/C_v$ por $k = a/b$, donde a y b son números reales positivos. Obtenemos la siguiente ecuación,

$$pV^{a/b} = \text{cte}$$

o equivalentemente

$$p^b V^a = \text{cte}$$

La última ecuación, llamada politrópica, tiene las siguientes características:

- a) Si $a = C_p$ y $b = C_v$, el proceso politrópico es adiabático.
- b) Si $a = b$, tenemos la ecuación de Boyle; el proceso politrópico es isotérmico.
- c) Si $a = 1$ y $b = 0$, tenemos un proceso isócoro pues $V = \text{cte}$.
- d) Si a es cero y $b = 1$, tenemos un proceso isóbaro $p = \text{cte}$.

ACTIVIDAD

Elabore un reporte, de no más de 100 palabras, en el cual explique el funcionamiento del ciclo Brayton para una turbina de gas empleada en aviones.

CAPÍTULO 4

TRABAJO

El conocimiento adquirido en el siglo XVIII sobre las propiedades de la materia, junto con la experiencia práctica en el diseño y construcción de artefactos, mostraron de manera contundente la existencia de una estrecha relación entre el calor y el trabajo. Esta relación se materializó en la construcción a escala industrial de la máquina de vapor, alimentada con calor (fuego) y capaz de producir trabajo (un eje que gira). En esta capítulo calcularemos el trabajo desarrollado por un gas ideal al efectuar diferentes procesos: isotérmico, isobárico, isocórico y adiabático.

El ingeniero militar, diseñador de turbinas y geómetra francés Poncelet J. V. (1782-1867), propuso entender por trabajo mecánico toda acción encaminada a superar una fuerza que se opone a determinado movimiento. En efecto, según Poncelet trabajo mecánico es: *Vencer o eliminar una resistencia, la cual se restablece continuamente; vencerla durante un determinado intervalo de tiempo.*

Por ejemplo, se efectúa trabajo mecánico cuando comprimimos un resorte o elevamos una carga, cuando el agua en un matraz expulsa el tapón o cuando un pistón se desplaza y produce el movimiento giratorio de un eje (figura 25).

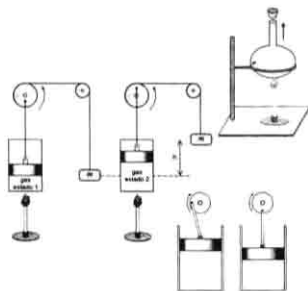


Figura 25. Varios procesos termodinámicos en los cuales se efectúa trabajo

En cambio, la figura 26 muestra un dispositivo que no produce trabajo mecánico alguno a pesar del calor que recibe. Los pasadores impiden que la masa de vapor de agua cambie de volumen, si bien el movimiento de las moléculas de vapor es cada vez más agitado. Sólo si removemos los pasadores y el pistón se desplaza el trabajo será distinto de cero. Sólo entonces el agua habrá vencido la presión proveniente del peso del pistón y la presión de la atmósfera exterior.

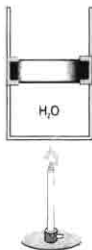


Figura 26. Sistema que no efectúa trabajo

En la figura 27 se muestra un cilindro-pistón lleno con cierto gas en equilibrio mecánico con sus alrededores. El equilibrio continuará mientras el gas y los alrededores ejerzan simultáneamente la misma fuerza, $F = pA$, sobre ambas caras del pistón.

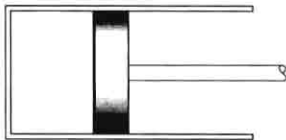


Figura 27. Cilindro con gas a la presión p

Ahora calentemos el gas, de manera tal que el pistón se desplace isobáricamente una distancia Δx . Es del todo natural y correcto decir que la transferencia de calor en este caso origina el trabajo:

$$W = F\Delta x = (pA) \Delta x = p(A\Delta x) = p \Delta V$$

4.1 TRABAJO VOLUMÉTRICO DE UN GAS IDEAL

Para determinar el trabajo efectuado en procesos con presión variable, centraremos nuestra atención en dos estados muy próximos del proceso. Entre ambos estados el pistón realiza un desplazamiento diferencial dx , mientras el gas cambia de volumen en dV . Por la cercanía de los dos estados bien podemos suponer como isobárico a este brevísimo proceso termodinámico (figura 28).

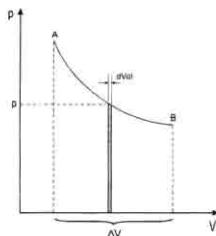


Figura 28. Expansión no isobárica entre los estados A y B

Como ya sabemos, el trabajo dW será el producto de la presión por el cambio de volumen respectivo:

$$dW = Fdx = (pA) dx = p dV$$

La parte sombreada de la figura 34 tiene área igual a la magnitud de dW . Para determinar el trabajo efectuado entre V_A y V_B construimos toda una serie de rectángulos infinitesimales, con una adecuada partición del intervalo $[V_A, V_B]$. La suma de todos los rectángulos entre A y B cumplirá:

$${}_AW_B = \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

Esta última ecuación define el trabajo volumétrico de un gas. La magnitud de ${}_AW_B$ coincide con el área sombreada bajo toda la curva del proceso termodinámico en cuestión (ver figura 29).

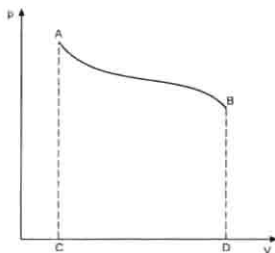


Figura 29. El área bajo la curva AB representa el trabajo efectuado desde el estado A hasta el B

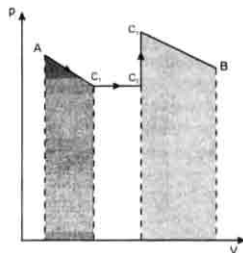


Figura 30. El trabajo neto de A hasta B es la suma de los trabajos intermedios

OBSERVACIONES

1. La figura 30 ilustra la aditividad del área. El trabajo efectuado entre dos estados A y B es igual a la suma de los trabajos intermedios entre A y B:

$${}_AW_B = {}_AW_{C_1} + {}_{C_1}W_{C_2} + {}_{C_2}W_{C_3} + {}_{C_3}W_B$$

2. El valor del trabajo puede ser positivo, negativo o cero. En una compresión ($V_{\text{inicial}} > V_{\text{final}}$) el trabajo es negativo (${}_1W_2 < 0$) y diremos que proporcionamos o suministramos trabajo al sistema. En cambio, en una expansión ($V_{\text{inicial}} < V_{\text{final}}$) se cumple ${}_1W_2 > 0$ y diremos que el sistema efectuó trabajo. La unidad del trabajo en el Sistema Internacional es el Joule (J).
3. Denotaremos al trabajo entre dos estados con: W_{12} o $W_{2,1}$ o ${}_1W_2$ o ${}_2W_1$ o ΔW . Pero no debe entenderse ΔW como la diferencia entre los trabajos efectuados en los estados inicial y final del proceso. La transferencia de trabajo y calor sólo tiene sentido a lo largo de un proceso termodinámico; carece de sentido hablar del trabajo en un sólo estado termodinámico.

Ejercicio 42. En las tres gráficas de la figura siguiente el estado inicial y el intervalo de volúmenes es el mismo. Demuestre que se satisfacen las desigualdades:

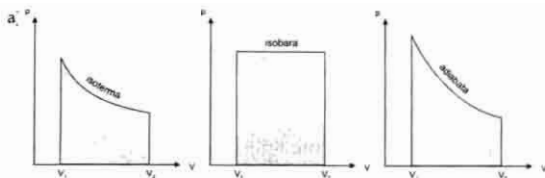


Figura del ejercicio 42. Áreas que definen el trabajo

4.2 GAS IDEAL Y TRABAJO

A continuación determinaremos el trabajo desarrollado por un gas ideal, cuando transita por los procesos termodinámicos fundamentales: isocórico, isobárico, isotérmico y adiabático.

Proceso Isocórico. En este proceso $dV = 0$ y el trabajo desarrollado es nulo:

$${}_1W_2 = 0 \quad (19)$$

Esta situación corresponde, en la definición de Poncelet, a los casos cuando no se puede vencer la resistencia y el sistema no cambia su volumen.

Proceso isobárico. El integrando es constante y entonces:

$${}_1W_2 = \int_{V_i}^{V_f} p \, dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p_1 (V_2 - V_1)$$

Para un gas ideal, la fórmula del trabajo isobárico también se puede escribir como:

$${}_1W_2 = p_1 (V_2 - V_1) = m R (T_2 - T_1) \quad (20)$$

Proceso isotérmico. Cuando se trata de un gas ideal, $pV = mRT$; el integrando queda exclusivamente en función de V y la integral correspondiente queda:

$${}_1W_2 = \int_{V_i}^{V_f} \frac{mRT_1}{V} \, dV = mRT_1 \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} \, dV = mRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (21)$$

Si en la última ecuación cambiamos mRT_1 por $p_1 V_1$ tenemos,

$${}_1W_2 = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (22)$$

Por último, una aplicación de la ecuación $p_1 V_1 = p_2 V_2$ deja a la igualdad anterior en función de las presiones inicial y final:

$${}_1W_2 = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (23)$$

Proceso adiabático. Para este proceso la ecuación de un gas ideal es $pV^\gamma = \text{cte}$; al despejar p y sustituir en la definición de trabajo

$${}_1W_2 = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

obtenemos

$${}_1W_2 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{cte}}{V^\gamma} dV = \frac{\text{cte}}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

El término constante (cte) de la ecuación anterior es igual tanto a $p_1 V_1$ como a $p_2 V_2$, por lo cual:

$${}_1W_2 = \frac{(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{1-\gamma} \quad (24)$$

Ahora bien, si en cada término del numerador se sustituye pV por mRT , obtenemos:

$${}_1W_2 = \frac{mR}{1-\gamma} (T_2 - T_1) \quad (25)$$

Para finalizar, si sustituimos $(C_p - C_v)$ por R , y al cociente C_p/C_v por γ :

$${}_1W_2 = -mC_v (T_2 - T_1) = mC_v (T_1 - T_2) \quad (26)$$

Ejemplo 33. Un gas ideal a la presión de 0.1 MPa ocupa 0.001 m³. Un proceso isotérmico lo conduce al volumen 0.002 m³. Después, sin cambiar de volumen, su presión es reducida a la mitad. Finalmente, el gas es llevado a presión constante hasta registrar el volumen $V_4 = 0.003$ m³. Calcular el trabajo total.

El trabajo total consta de tres trabajos: el primero isotérmico, el segundo isocórico y el último isobárico. El primero lo determinamos con:

$${}_1W_2 = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = (0.1 \text{ MPa} \times 0.001 \text{ m}^3) \ln \left[\frac{(0.002)}{0.001} \right] = 69.3 \text{ J}$$

De 2 a 3 no hay cambio de volumen y por consiguiente ${}_2W_3 = 0$. El último trabajo se realiza en un proceso isobárico:

$${}_3W_4 = p_3 (V_4 - V_3)$$

De esta ecuación conocemos la diferencia de volúmenes pero no la presión p_3 . Como p_2 es el doble que la presión en el estado 3:

$$2p_3 = p_2 = p_1 (V_1 / V_2) = (0.1 \text{ MPa})(0.5) = 50 \text{ kPa}$$

luego

$$p_3 = 25 \text{ kPa.}$$

Consecuentemente el trabajo de 3 al 4 es:

$${}_3W_4 = 25 \text{ kPa} (0.003 - 0.002) \text{ m}^3 = 25 \text{ J}$$

y

$$W_{\text{total}} = {}_1W_2 + {}_2W_3 + {}_3W_4 = {}_1W_2 + {}_3W_4 = 94.3 \text{ J}$$

Ejercicio 43. En el ejemplo anterior suponga que $C_p = 5/2 R$. Calcular la transferencia de calor del segundo al cuarto estado.

4.3 APLICACIONES DEL CONCEPTO DE TRABAJO

En el ciclo de Otto una misma isóbara corresponde a la admisión y a la descarga (ver figura 31). Entonces los trabajos respectivos son de la misma magnitud, pero de signo contrario, y durante un ciclo se cancelan mutuamente. Por consiguiente, para analizar el trabajo desarrollado en este ciclo se puede trabajar con una representación más sencilla, como muestra la figura 32.

Ahora bien, el proceso de combustión (2-3) y de apertura de la válvula (4-1) son isocóricos; entonces, estos dos trabajos son nulos. El trabajo total en el ciclo de Otto depende exclusivamente de dos componentes: el trabajo de compresión (1-2) y el de expansión (3-4). Ambos procesos son adiabáticos, y por lo tanto:

$${}_1W_2 = -m C_v (T_2 - T_1) \quad \text{y} \quad {}_3W_4 = -m C_v (T_4 - T_3)$$

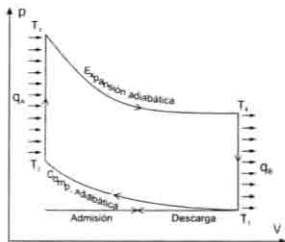


Figura 31. Ciclo de Otro

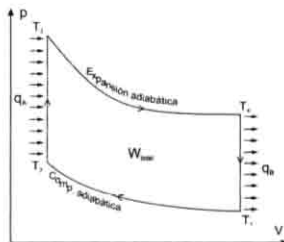


Figura 32. Trabajo total efectuado en el ciclo de Otto

En consecuencia, el trabajo total en un ciclo de Otto (también llamado *trabajo útil*) es:

$$W_{\text{Total}} = m C_v [T_1 - T_2 + T_3 - T_4] \quad (27)$$

Recordemos que en el ciclo de Otto el calor de admisión y de expulsión difieren sólo en el signo; consecuentemente ambos flujos de calor se anulan a lo largo del ciclo. En cuanto a la compresión y expansión son procesos adiabáticos, entonces su transferencia de calor es nula.

Restan entonces sólo dos flujos de calor: el que se transmite durante la combustión (proceso 2-3), y el transferido durante la expulsión (proceso 4-1). Estos dos flujos de calor se transfieren en procesos isocóricos; y el calor total es:

$$Q_{\text{Total}} = m [C_v (T_3 - T_2) + C_v (T_4 - T_1)] \quad (28)$$

Como las ecuaciones (27) y (28) son iguales, en un ciclo de Otto $W_{\text{Total}} = Q_{\text{total}}$

Ejercicio 44. Mostrar que en los ciclos Diesel y Brayton también se cumple:

$$W_{\text{total}} = Q_{\text{total}}$$

De aquí en adelante no incluiremos, en las gráficas del ciclo Otto y del ciclo Diesel, la admisión y la expulsión.

Posteriormente, mostraremos que en cualquier ciclo la suma algebraica de cada uno de los trabajos —el trabajo total— es igual a la suma algebraica de todos los calores (el calor total). Es decir, que en todo ciclo vale:

$$\Sigma W = \Sigma Q$$

4.4 EFICIENCIA TÉRMICA DE UN CICLO

La eficiencia térmica de un ciclo se define como el cociente del trabajo total y la cantidad de calor admitido,

$$\eta = \frac{W_{\text{Total}}}{Q_{\text{Admitido}}}$$

Ahora bien, el calor total en un ciclo, Q_{total} , se obtiene sumando el calor admitido Q_{Admitido} (los flujos de calor con signo positivo) y el calor cedido Q_{B} (los de signo negativo). Entonces, en un ciclo se tiene $Q_{\text{total}} = Q_{\text{Admitido}} + Q_{\text{B}}$ y además se cumple que $Q_{\text{total}} = W_{\text{total}}$. Por lo tanto en un ciclo:

$$W_{\text{Total}} = Q_{\text{Total}} = Q_A + Q_B$$

y la eficiencia queda:

$$\eta = \frac{W_{\text{Total}}}{Q_{\text{Admitido}}} = \frac{(Q_A + Q_B)}{Q_A} = 1 + \frac{Q_B}{Q_A}$$

Ejemplo 34. A partir de la figura 34 determine la eficiencia de un ciclo de Otto, en función de las temperaturas T_1 y T_2 .

Sabemos que el calor admitido en este ciclo se reduce a $Q_A = mC_V (T_3 - T_2)$; y el calor cedido es $Q_B = mC_V (T_1 - T_4)$. Entonces:

$$\eta = 1 + \frac{mC_V (T_1 - T_4)}{mC_V (T_3 - T_2)} = 1 + \frac{(T_1 - T_4)}{(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{\left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right)}{\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)} \cdot \frac{T_2}{T_2}$$

Pero en este ciclo las temperaturas cumplen las relaciones:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_3}{T_4} \quad ; \text{ es decir } \quad \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_2}{T_3}$$

Así, la eficiencia del ciclo de Otto es:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Ejercicio 45. Muestre que la eficiencia del ciclo Otto también puede escribirse como:

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

Al cociente de volúmenes V_1/V_2 se le denomina relación de compresión y se denota con la letra minúscula epsilon, ϵ . Ahora muestre que:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\gamma-1}}$$

Ejemplo 35. Un ciclo Diesel, como el de la figura, opera con 1 kg de aire. Se conoce que $p_1 = 100$ kPa y $T_1 = 285.15$ K. Al finalizar la combustión $T_3 = 2500$ K y la relación de compresión es $\epsilon = 17$. Calcule las temperaturas restantes, el trabajo total, el calor admitido y la eficiencia del ciclo.

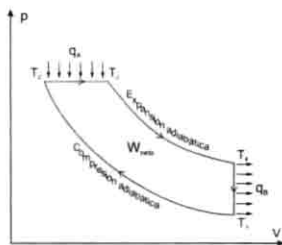


Figura del ejemplo 35. Ciclo Diesel

Para calcular T_2 , nos apoyamos en el proceso adiabático de compresión. Como $\gamma = 1.4$ se tiene:

$$T_2 = T_1 (V_1 / V_2)^{0.4} = 285.15 \text{ K } (17)^{0.4} = 885.63 \text{ K}$$

La temperatura máxima del ciclo se da al final de la combustión y es $T_3 = 2500$ K. Respecto a T_4 satisface:

$$T_4 = T_3 (V_3 / V_1)^{\gamma} = (2500) (V_3 / V_2)^{\gamma} (V_2 / V_1)^{\gamma} = (2500) (V_3 / V_2)^{\gamma} (V_2 / V_1)^{\gamma}$$

pero $V_3 / V_2 = T_3 / T_2 = 2.823$. Por lo cual:

$$T_4 = (2500) (2.823)^{0.4} (1/17)^{0.4} = 1219.1 \text{ K}$$

Puesto que el trabajo total es la suma de los trabajos parciales, con las ecuaciones (20) y (26) obtenemos:

$${}_1w_2 = [(0.7165) (285.15 - 885.63)] = -430.24 \text{ kJ/kg}$$

$${}_2w_3 = R (T_3 - T_2) = (0.287) (2500 - 885.63) = 463.32 \text{ kJ/kg}$$

$${}_3w_4 = [(0.7165) (2500 - 1219.1)] = 917.78 \text{ kJ/kg}$$

Por lo tanto, $w_{\text{total}} = 950.84 \text{ kJ/kg}$

El calor admitido en este ciclo corresponde exclusivamente al proceso de combustión. A cada kg de aire se le transfiere:

$${}_2q_3 = C_p (T_3 - T_2) = 1.0035 (2500 - 885.63) = 1620 \text{ kJ/kg}$$

Finalmente, la eficiencia será:

$$\eta = 950.84 / 1620 = 0.5869 = 58.7\%$$

Es decir, en este ciclo de Diesel se logró convertir en trabajo útil cerca del 59% del calor transferido al aire.

La siguiente tabla muestra el cambio de la eficiencia en % del ciclo Otto al variar γ en cinco centésimas, y al modificar la relación de compresión ϵ de tres a diez veces.

Tabla 10. Eficiencia del Ciclo de Otto en función de γ y de ϵ

ϵ	$\gamma = 1.35$	$\gamma = 1.4$
3	31.9	35.6
4	38.4	42.6
5	43.0	47.5
6	46.5	51.2
7	49.4	54.1
8	51.7	56.5
10	55.3	60.2

Ejercicio 46. Calcule el trabajo total del ejemplo anterior empleando la ecuación (25) para el proceso adiabático.

Ejercicio 47. a) Determine la eficiencia de un ciclo Otto en función de la presión.
b) Ahora determine la eficiencia del ciclo Diesel.

Ejemplo 36. Un kg de un gas ideal, con $C_v = 3/2 R$, $p_1 = 1 \text{ MPa}$ y $p_2 = 5 \text{ MPa}$ es sometido al ciclo mostrado en la figura 41. Calcular la eficiencia del ciclo.

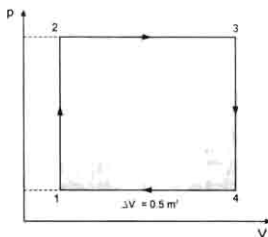


Figura del ejemplo 36

Para determinar los cuatro calores se requiere C_v , C_p y las cuatro temperaturas. Puesto que $C_v = 3/2 R$ y $C_p + C_v = R$, entonces:

$$C_p = R + C_v = 5/2 R$$

Las cuatro temperaturas importantes de este ciclo las pondremos en función de la inicial T_1 ,

$$\begin{aligned}T_2 &= (p_2 / p_1) T_1 = 5T_1 \\T_3 &= T_2 (V_3 / V_2) = 5T_1 (V_4 / V_1) \\T_4 &= T_1 (V_4 / V_1)\end{aligned}$$

Con C_p y C_v en función de R y las temperaturas dependiendo de T_1 pasemos a determinar los valores:

$${}_1q_2 = C_v (T_2 - T_1) = 4C_v T_1 = 6 RT_1 = 6 p_1 V_1 = 6 V_1 \text{ MJ/kg} > 0$$

$${}_2q_3 = C_p (T_3 - T_2) = C_p 5T_1 (V_4/V_1 - 1) = 12.5 RT_1 (0.5/V_1) = 6.25 \text{ MJ/kg} > 0$$

$$\begin{aligned}{}_3q_4 &= C_v (T_4 - T_3) = C_v [T_1 (V_4/V_1) - 5T_1 (V_4/V_1)] = -4 C_v T_1 (V_4/V_1) \\&= -6RT_1 (V_4/V_1) = -6 p_1 V_4 = -6 V_4 \text{ MJ/kg} < 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}{}_4q_1 &= C_p (T_1 - T_4) = 5/2 R (T_1 - T_4) = 5/2 RT_1 (1 - (V_4/V_1)) \\&= -5/2 (0.5) p_1 V_1 = -1.25 \text{ MJ/kg} < 0\end{aligned}$$

El calor admitido es $q_{\text{admitido}} = ({}_1q_2 + {}_2q_3) m = (6V_1 + 6.25) \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \times 1 \text{ kg} = (6V_1 + 6.25) \text{ MJ}$.
El trabajo total efectuado en el ciclo es $w_{\text{total}} = (p_2 - p_1) \Delta V = 4 \text{ MPa} \times 0.5 \text{ m}^3 = 2 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$.
Por último, la eficiencia será:

$$\eta = \frac{W_{\text{Total}}}{Q_{\text{admitido}}} = \frac{2}{(6V_1 + 6.25)}$$

Ejercicio 48. Verificar que en el ciclo del ejemplo 36 $w_{\text{TOTAL}} = q_A - q_B$; q_B se considera con valor absoluto.

Ejercicio 49. Un kg de aire a 30°C y 100 kPa , confinado en un cilindro-pistón, duplica su volumen en forma isobárica. Luego duplica su presión en un proceso isométrico; en seguida cuadruplica su temperatura en un proceso isobárico. Después, sin variar de volumen, obtiene la presión del estado inicial. Por último, sin cambiar presión, su volumen aumenta en la mitad. Determine el trabajo y el calor total.

Ejercicio 50. Un kg de hidrógeno a 300 K aumenta su presión en un proceso adiabático, después mediante un proceso isóbaro aumenta de volumen. Posteriormente aumenta de volumen adiabáticamente; finalmente llega a su estado inicial mediante

un proceso isóbaro. Si la presión en el segundo estado es 12 veces la inicial y la temperatura en el segundo estado es la tercera parte de la correspondiente al tercer estado calcular la eficiencia del ciclo.

Ejercicio 51. Diez kg de H_2 en un cilindro pistón efectúan dos procesos en serie. Primero uno isotérmico, en el cual aumenta su volumen en 50%. Después uno adiabático. En este último el trabajo del H_2 es 311.56 kJ y la temperatura final $100^\circ C$. Calcular el trabajo total.

Ejercicio 52. Un kg de CO_2 está dentro de un cilindro-pistón que tiene una válvula. Con la válvula cerrada se inicia un proceso isocórico. Luego triplica su volumen en un proceso dado por $pV = 400$ kJ. Finalmente, con la válvula abierta y presión constante duplica su volumen, aunque la masa final es la mitad de la inicial. Calcular el trabajo del proceso isotérmico y la temperatura final.

Ejercicio 53. Una masa de 0.12 kg de aire efectúa un ciclo de Otto. Al iniciarse la compresión el aire registra (0.1 MPa, $17^\circ C$) y al inicio de la combustión registra 10.776 MPa. Si se proporciona 120 kJ de calor, determine la temperatura al inicio de la expansión.

Ejercicio 54. Se decide analizar un ciclo Otto empleando un kilogramo de aire. Durante la compresión el gas disminuirá de volumen doce veces. Además se cuenta con dos registros de temperatura: 1,045 K y 627 K, aunque ninguno corresponde a la máxima o la mínima temperatura del ciclo.

- Muestre en un diagrama p,V los valores de las cuatro temperaturas fundamentales de este ciclo.
- Calcule el trabajo total y la eficiencia del ciclo.

Ejercicio 55. En un cilindro-pistón 1.2 kg de aire registran inicialmente 275 K. Transfieren 600 kJ de trabajo isobáricamente. Luego, durante un proceso adiabático su volumen aumenta en doce veces. Posteriormente expande 4 veces su volumen en uno isotérmico. Finalmente, sin modificar su volumen su presión se reduce justo a la mitad.

- Muestre en un p,V los cuatro procesos que desarrollará el aire.
- Calcule el trabajo total y tres calores (salvo el isotérmico).

Ejercicio 56. Oxígeno a 20°C, 100 kPa y $V = 0.001 \text{ m}^3$ se encuentra en un actuador que tiene un puerto de salida. Estando cerrado dicho puerto y sin cambiar de volumen el gas aumenta tres veces su temperatura. Ahora, en un proceso isóbaro el puerto permite que se escape la mitad de la masa y el gas alcanza 1500 K. Finalmente, isotérmicamente y con el puerto cerrado, el oxígeno alcanza su presión inicial. Calcular el trabajo en el último proceso.

Ejercicio 57. Un kilogramo de aire se encuentra a 77°C. Dos procesos se encargan de modificar su estado, el primero es isócoro y el segundo isóbaro. Los procesos llevan al aire a 2523.5 K. Calcular el calor y el trabajo total; tome en cuenta que en el primer proceso se le transfiere 50.67 kJ de calor al aire.

4.5 RESUMEN DE ECUACIONES ÚTILES

Para determinar el trabajo ${}_A W_B = \int_{V_A}^{V_B} p \, dV$ y el calor $\Delta Q = K \, \Delta T$ contamos con las siguientes ecuaciones:

Tabla 11

Proceso	Trabajo (gas ideal)	Calor (gas ideal)
<i>Isocórico</i>	${}_1 W_2 = 0$	$\Delta Q = m C_v \, \Delta T$
<i>Isobárico</i>	${}_1 W_2 = p_1 (V_2 - V_1)$	$\Delta Q = m C_p \, \Delta T$
<i>Isotérmico</i>	${}_1 W_2 = m R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ ${}_1 W_2 = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ ${}_1 W_2 = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2}$	
<i>Adiabático</i>		$\Delta Q = 0$

Tabla 11

Proceso	Trabajo (gas ideal)	Calor (gas ideal)
<i>Adiabático</i>	${}_1W_2 = \frac{cte}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$ ${}_1W_2 = \frac{(p_2V_2 - p_1V_1)}{1-\gamma}$ ${}_1W_2 = \frac{mR}{1-\gamma} (T_2 - T_1)$ ${}_1W_2 = mC_v(T_1 - T_2)$	$\Delta Q = 0$

La eficiencia térmica de un ciclo:

$$\eta = \frac{W_{Total}}{Q_{admitido}}$$

$$\eta = \frac{W_{total}}{Q_{admitido}} = \frac{(Q_A + Q_B)}{Q_A} = 1 + \frac{Q_B}{Q_A}$$

CAPÍTULO 5

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Hoy sabemos distinguir entre varias formas en que se manifiesta la energía en un sistema: cinética, potencial, gravitacional, eléctrica, magnética, nuclear... Así mismo, sabemos que la energía se transfiere cuando existe un "desbalance" entre dos sistemas. Si el desbalance es térmico, la energía viaja como calor; un desbalance de fuerzas produce que la energía se transfiera como trabajo.

En este texto, nuestra atención se enfocará en la interacción entre tres tipos de energía: calor, trabajo y energía interna.

5.1 RELACIÓN ENERGÉTICA ENTRE CALOR Y TRABAJO

Consideremos el dispositivo que se muestra en la figura 33. El mechero transfiere calor al gas en forma controlada y el pasador *a* impide, en un inicio, el movimiento del pistón. Digamos que al remover el pasador el gas se expande lentamente y a presión constante, desplazando el pistón hacia la izquierda. La expansión del aire indica ahora la transferencia de energía en forma de trabajo.

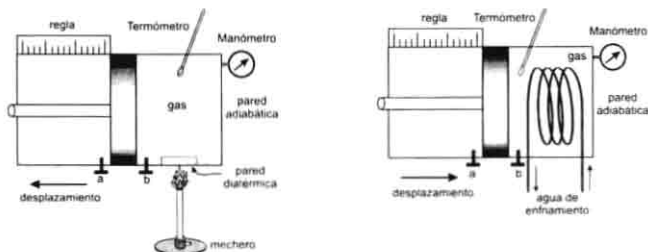


Figura 33. Dispositivo que efectúa trabajo durante la expansión y la compresión de un gas

Para calcular el trabajo del pistón es suficiente con emplear la regla y el manómetro mostrados en la figura. Durante el proceso termodinámico, llevado a cabo con ayuda de este dispositivo, determinada cantidad de calor se transformó en W unidades de trabajo.

Ahora retiramos el mechero y colocamos un tubo de cobre, arrollado en forma de serpentín, que conduce abundante agua a temperatura conocida. Al empujar lentamente el pistón hacia la derecha, hasta la marca del pasador a , efectuaremos trabajo sobre el gas. Durante este proceso, gracias al serpentín de enfriamiento, se retira cierta dosis de calor y la compresión correspondiente transcurre isobáricamente. La cantidad de calor, retirada por el agua, proviene del trabajo proporcionado al gas.

Experimentos como el anterior llevaron a suponer, a principios del siglo XIX, la existencia de una relación precisa entre las cantidades de trabajo y calor que se transfieren en un proceso termodinámico. A esta relación se le llamó *equivalente mecánico del calor*.

5.2 CALOR Y TRABAJO EN UN CICLO

El inglés James P. Joule (1818 - 1889), consiguió establecer experimentalmente la cantidad de trabajo requerida para que —mediante transferencia de calor— un sistema pase de un cierto estado a otro. El más conocido de los experimentos de Joule es el siguiente.

Un recipiente térmicamente aislado y lleno de agua contiene un sistema de paletas de latón, accionadas externamente por el desplazamiento vertical de una masa de peso mg . Al descender verticalmente una altura Δh , la energía potencial ($mg\Delta h$) de la masa se transforma en trabajo efectuado en el interior del recipiente. Conforme se suministra el trabajo, las paletas giran (energía cinética) y con ello obligan al agua a incrementar su energía cinética y, por fricción, esta energía se transforma en calor. Los termómetros en el recipiente advierten del cambio en la temperatura del agua y así, con los registros de temperatura, se calcula el calor que recibió el agua.

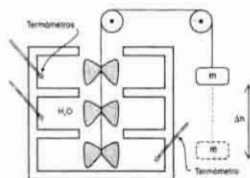


Figura 34. Aparato de Joule para determinar el equivalente mecánico del calor

Joule tuvo un cuidado extremo al hacer sus mediciones y cálculos, tanto de la masa del agua, como de las capacidades caloríficas del recipiente y de las paletas. Joule efectuó experimentos similares calentando otros fluidos con electricidad (la masa operaba un generador); para el recipiente y las paletas empleó materiales y geometrías diferentes; desplazó la masa a diferentes velocidades; tomó en cuenta las pérdidas de energía presentes en el experimento...

Finalmente, Joule estableció que "...la cantidad de calor necesaria para cambiar en 1 °F una libra de agua requiere de un trabajo dado por la caída de 772 lb a lo largo de un pie...". Este valor del *equivalente mecánico del calor* sirvió como unidad estándar para cuantificar el calor, mediante el BTU (*British Thermal Unit*). El valor actual de dicho equivalente es 778.16 lb pie. Es decir, después de 150 años el ajuste al resultado de Joule es inferior a 7 milésimas. En unidades del SI el equivalente mecánico del calor es: 4.1868 J de trabajo para elevar la temperatura de un gramo de agua en 1°C (lo que anteriormente se llamaba una *caloría*).

La extraordinaria labor experimental de Joule permitió establecer —definitivamente— que el calor era una forma de energía, así como la existencia de una proporción directa entre el trabajo y el calor intercambiado por una sustancia durante un ciclo:

$$W = k Q$$

Sin embargo, en este curso nos olvidaremos de la constante k , pues la elección de unidades básicas del SI es tal que k resulta ser unitaria. Así, en el SI, durante un ciclo las magnitudes del calor y el trabajo son iguales:

$$Q = W$$

OBSERVACIONES

1. La ecuación $Q = W$ sólo es válida en un ciclo. En efecto, en una compresión adiabática el trabajo es negativo, en cambio el calor es cero. En un proceso isocórico Q puede ser negativo o positivo, en cambio el trabajo es cero en ambos casos. En un isobárico, $W = mR(T_2 - T_1)$ y $Q = mC_p(T_2 - T_1)$ son distintos en magnitud y de signo igual.
2. Además de la *caloría*, que equivale a 4.1868 J, existen en uso otras unidades que también reciben el nombre de *caloría*; por ejemplo la *caloría termoquímica*, cuyo valor es 4.1841 J.
3. Antes se distinguía entre unidad de calor y unidad de trabajo. Por ejemplo, se usaba la *caloría* para el calor y el (kgf · m) para el trabajo (1 kgf · m = 9.81 J). El SI considera

al Joule ($1 \text{ J} = \text{N} \cdot \text{m}$) como la unidad de energía, aunque es común —por ejemplo— expresar la energía cinética en $\text{kg} \cdot (\text{m/s})^2$.

4. El enorme esfuerzo experimental desarrollado por Joule, que condujo a $W = k Q$ en un ciclo, no desmerece por ser $k = 1$ en el SI. Sustentar científicamente que la longitud de cierto cuerpo sideral es 0.0254 m, no puede ser demeritado si alguien designa dicha longitud con el nombre de 1 pulgada.

5.3 ENERGÍA INTERNA Y LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Vista la relación fundamental entre las dos manifestaciones de la energía, calor y trabajo, ahora estudiaremos la relación de ambas con la *energía interna*. Para ello recordemos la mutua relación existente entre otras energías: energía cinética y potencial. En la figura 35 tenemos un péndulo, cuya masa m alcanza su altura máxima en los puntos extremos, 1 y 3, y su altura mínima en el punto 2.

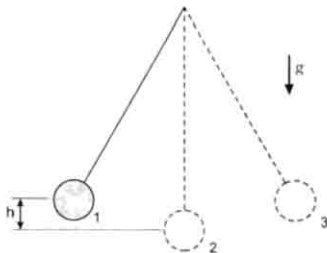


Figura 35. Péndulo que describe un movimiento oscilatorio

Justo en la posiciones de máxima altura (1 y 3) el péndulo detiene su movimiento y adquiere rapidez nula. En cambio, en la posición 2 la masa alcanza su altura mínima (cero), pero adquiere su máxima velocidad. En cada punto de su movimiento de descenso (1-2 y 3-2), el péndulo convierte progresivamente decrecimientos de altura en valores de velocidad crecientes. Durante el ascenso (2-1 y 2-3), esta velocidad disminuye para convertirse de nuevo en ganancia de altura. Lo que una energía gana numéricamente es justo lo que la otra pierde, y así sucede durante cada ciclo. Una energía consigue su máximo y la otra su mínimo, para luego invertir los papeles.

Este movimiento pendular sugiere que la suma de la energía potencial, $EP = mgh$, y la energía cinética, $EC = \frac{1}{2} (mv^2)$, debe ser un mismo número EM para cualquier posición de la masa del péndulo:

$$mgh + \frac{1}{2}(mv^2) = EM$$

donde EM se denomina *energía mecánica total*, y resulta numéricamente igual al valor de la energía cinética más la energía potencial, presente en cada punto del movimiento.

En la práctica el movimiento oscilatorio del péndulo tarde o temprano cesa. Es así porque al moverse —al hacer trabajo— las superficies del péndulo se friccionan con el medio circundante, transfiriéndole energía en forma de calor. Entonces en el movimiento pendular están presentes distintas manifestaciones de la energía (cinética, potencial, calor, trabajo,...). Por supuesto las diferentes energías concurren en distintas cantidades, pues están en perenne transformación las unas en las otras.

Postularemos en este texto al calor ${}_1Q_2$ y al trabajo ${}_1W_2$ como dos manifestaciones particulares de la energía que viaja entre dos sistemas. También postularemos la existencia de otra forma de energía distinta al calor y al trabajo: la *energía interna* (representada con la letra U). Y además que las tres energías satisfacen entre sí la siguiente relación:

$$\Delta U = {}_1Q_2 - {}_1W_2 \quad (29)$$

ΔU significa:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

La energía interna de un sistema no es otra cosa que la energía total contenida en su interior, a nivel microscópico. Incluye, entre otras, a la energía asociada con las traslaciones, rotaciones y oscilaciones de las moléculas y átomos que forman al sistema; así como las energías presentes entre sus electrones, en los núcleos y entre los núcleos y los electrones. Por consiguiente, a diferencia del calor y el trabajo, es del todo correcto hablar de la energía interna que contiene una sustancia, en este o aquel estado termodinámico.

La ecuación (29) se puede generalizar e incluir en ella otras formas de trabajo no relacionadas con cambios de volumen; o bien flujos de masa que entran o salen entre uno y otro estado, así como los posibles intercambios de energía cinética y potencial. En otras palabras, esta ecuación es un caso particular de un *principio fundamental* en toda la ciencia contemporánea: el *principio de conservación de la energía*. Es de hacer notar que

la ecuación (29) es correcta sólo cuando un sistema contiene siempre la misma cantidad de materia (la misma masa).

En resumen, en este curso estamos interesados únicamente en tres manifestaciones de la energía —calor, trabajo (debido a una expansión o compresión) y energía interna— y en la relación que mantienen entre sí. En consecuencia, no consideraremos a la energía cinética ni la potencial, por lo que nuestro sistema estará sujeto a la ecuación:

$$\Delta U = {}_1Q_2 - {}_1W_2$$

Esta última ecuación es la *primera ley de la termodinámica*.

5.4 APLICACIONES DE LA PRIMERA LEY

Gracias a la primera ley podemos afirmar que, en sus experimentos, Joule modificó la energía interna del fluido contenido en un recipiente adiabático, al menos de dos formas diferentes: **a)** al desplazar cierto peso, mg , aseguró la transferencia de trabajo al fluido mediante la rotación de las paletas; y **b)** al operar un generador con el mismo peso (mg) transfirió directamente calor al fluido mediante una resistencia.

En el primero de estos procesos, sus experimentos mostraron que —para una misma cantidad de trabajo— el cambio de temperatura es inversamente proporcional a la masa de fluido. Es decir:

$$W = m k_1 \Delta T$$

donde k_1 es una constante que depende de la sustancia. En el segundo proceso encontró que el calor transferido también cumplía con una ecuación semejante a la anterior:

$$Q = m k_2 \Delta T$$

Resulta entonces sensato suponer que la energía interna de un fluido debe mantener una relación análoga con la masa, la sustancia y el cambio de temperatura; es decir:

$$\Delta U = m k_3 \Delta T$$

Ahora, con esta última ecuación determinaremos el cambio de energía interna durante algunos procesos termodinámicos y se cuantificará la magnitud de la constante k_3 .

5.4.1 Proceso isocórico

En este caso ${}_1W_2 = 0$ y según la primera ley la relación entre las energías es:

$$\Delta U = {}_1Q_2$$

Por lo tanto, en un proceso isocórico la transferencia de calor es el único medio para modificar la energía interna de la sustancia. Y como para un gas ideal ${}_1Q_2 = mC_v(T_2 - T_1)$ entonces:

$$\Delta U = mC_v(T_2 - T_1)$$

5.4.2 Proceso adiabático

En este proceso termodinámico el calor obligadamente es nulo, ${}_1Q_2 = 0$. La relación entre energía interna y trabajo es:

$$\Delta U = -{}_1W_2$$

y sólo podemos efectuar cambios en la energía interna del sistema mediante la transferencia de trabajo. En este proceso un gas ideal satisface ${}_1W_2 = mC_v(T_1 - T_2)$; luego:

$$\Delta U = mC_v(T_2 - T_1)$$

5.4.3 Proceso isobárico

En este proceso el balance de energía queda:

$$\Delta U = {}_1Q_2 - {}_1W_2$$

y obligadamente el cambio en la energía interna del sistema coexiste con transferencia de energía en forma de calor y trabajo. Para un gas ideal el calor y el trabajo transferidos durante un proceso isobárico son:

$${}_1Q_2 = mC_p(T_2 - T_1) \quad \text{y} \quad {}_1W_2 = p(V_2 - V_1) = mR(T_2 - T_1)$$

Entonces el cambio de la energía interna es

$$\Delta U = m C_p (T_2 - T_1) - m R (T_2 - T_1) = m (T_2 - T_1) (C_p - R)$$

y una vez más obtenemos el resultado ya conocido para el cambio de la energía interna:

$$\Delta U = m C_v (T_2 - T_1)$$

OBSERVACIONES

1. La energía interna es aditiva, pues el trabajo y el calor lo son. En efecto, entre dos estados diferentes 1 y 2 el cambio total de energía interna es:

$${}_1U_2 = {}_1Q_2 - {}_1W_2$$

Designemos con A un estado comprendido entre los estados 1 y 2. Como el calor y el trabajo satisfacen ${}_1Q_2 = {}_1Q_A + {}_AQ_2$ y ${}_1W_2 = {}_1W_A + {}_AW_2$, entonces:

$$\begin{aligned} {}_1\Delta U_2 &= Q_2 - {}_1W_2 = ({}_1Q_A + {}_AQ_2) - ({}_1W_A + {}_AW_2) \\ {}_1\Delta U_2 &= ({}_1Q_A - {}_1W_A) + ({}_AQ_2 - {}_AW_2) \\ {}_1\Delta U_2 &= {}_1\Delta U_A + {}_A\Delta U_2 \end{aligned}$$

2. El cambio de la energía interna no depende del proceso seguido, sino solamente de los valores que la energía interna tenga en el estado inicial y el final. En efecto, de los experimentos de Joule sabemos que el calor total intercambiado en un ciclo es igual a la cantidad de trabajo transferida; luego la primera ley queda:

$$\Delta U = Q - W = 0$$

Nombremos con 1A2 una parte del ciclo y con 2B1 la parte restante (ver figura 36). Debido a que la energía interna es aditiva:

$$\Delta U_{121} = \Delta U_{1A2} + \Delta U_{2B1}$$

y como la sucesión de estados 121 es un ciclo:

$$\Delta U_{121} = 0$$

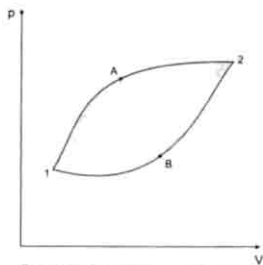


Figura 36. Proceso cíclico arbitrario

la ecuación anterior queda:

$$\Delta U_{1A2} = - \Delta U_{2B1}$$

pero $U_{2B1} = U_{1B2}$ por lo cual:

$$\Delta U_{1A2} = \Delta U_{1B2}$$

Esta última ecuación nos dice que el cambio de energía interna —de un estado a otro— es exactamente el mismo por cualquier proceso que una a dichos estados. Entonces, el cambio de la magnitud de U entre dos estados es —al igual que los cambios en la magnitud de p , V o T de un estado a otro— un valor único, fijo, que no depende del proceso. Es decir, la energía interna es una variable de estado.

- Ahora calculemos el cambio de energía interna de un gas ideal durante un proceso isotérmico. En la figura 37 se muestran dos procesos: uno isotérmico y otro mixto 1A2, formado con el proceso isobárico (1A) más el proceso isocórico (A2).

Primero calcularemos ΔU para la trayectoria mixta 1A2:

$$\Delta U_{1A2} = {}_1\Delta U_A + {}_A\Delta U_2 = m C_v (T_A - T_1) + m C_v (T_2 - T_A)$$

al factorizar $m C_v$ queda:

$$\Delta U_{1A2} = m C_v (T_2 - T_1) = 0, \text{ pues } T_2 = T_1$$

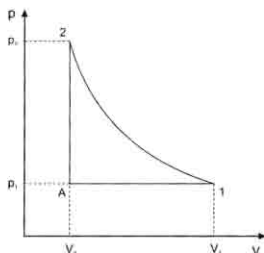


Figura 37. Proceso isotérmico 12 y trayectoria 1A2, con un proceso isobárico y otro isométrico

Como la energía interna no depende del proceso seguido, deberá ser cierto que el cambio en la energía interna en la trayectoria 1A2 es exactamente igual al obtenido sobre la isoterma. Entonces, el cambio en la energía interna de un gas ideal en un proceso isotérmico es cero.

4. Joule, con otro de sus experimentos clásicos denominado de *expansión libre*, evidenció el hecho anterior. En una tina con agua sumergió dos recipientes, conectados entre sí con una válvula. Uno de los recipientes contenía aire a 2 MPa; en el otro se había hecho el vacío. Cuando el sistema quedó en equilibrio térmico, Joule permitió que fluyera el aire de uno al otro recipiente. Aunque el aire cambió de volumen (ocupó el espacio de los dos tanques) y la presión en los tanques cambió, ni durante el flujo del aire ni después se registró cambio en la temperatura del agua. Joule concluyó, correctamente, que un gas puede cambiar de volumen y de presión sin cambiar de temperatura.

Ahora bien, de acuerdo a la primera ley, como en este proceso no existe transferencia de calor y tampoco transferencia de trabajo (no existe resistencia alguna al paso del aire de uno al otro recipiente), el cambio de la energía interna es $\Delta U = 0$. De aquí se sostiene que *la energía interna de un gas ideal es función exclusiva de su temperatura*.

5. Con respecto a la primera ley de la Termodinámica:

$$\Delta U = {}_1Q_2 - {}_1W_2$$

conviene notar que los signos asociados con la transferencia de calor y de trabajo son opuestos entre sí. En efecto, el flujo de calor que ingresa a un sistema se considera positivo, mientras que el trabajo que ingresa al sistema se considera negativo.

En el cilindro pistón de la figura 38 el calor ingresa al sistema ($Q > 0$); el gas se expande y hace trabajo sobre los alrededores ($W > 0$). Se otorgó a estos dos sentidos de flujo los signos positivos por una simple convención histórica: así es como funciona una máquina térmica, recibe calor y entrega algo de trabajo.

En cambio, el cilindro pistón de la figura 39 recibe trabajo del exterior ($W < 0$); para mantener invariable la temperatura se transfiere calor fuera del sistema ($Q < 0$). En este texto trabajaremos con la primera ley respetando la convención de signos que hemos descrito.

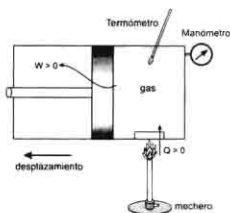


Figura 38. Cilindro pistón que recibe calor y produce trabajo

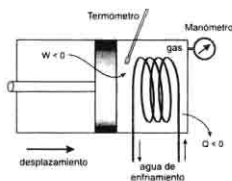


Figura 39. Cilindro pistón que recibe trabajo y produce calor

Ejemplo 37. Determine el cambio de energía interna ΔU para un gas ideal entre dos estados arbitrarios 1 y 2.

Si los estados pertenecen a una isoterma sabemos que $\Delta U = 0$. Si no pertenecen a la misma isoterma ambos estados pueden ligarse mediante un proceso isobárico (entre 1 y A), más un proceso isocórico (de A hasta el estado 2) (ver figura).

Sabemos que $\Delta U_{12} = \Delta U_{1A2}$ pero:

$$\Delta U_{1A2} = m C_v (T_A - T_1) + m C_v (T_2 - T_A)$$

Por lo tanto, obtenemos que el cambio de energía interna de un gas ideal, en cualquier proceso, es:

$$\Delta U_{12} = \Delta U_{1A2} = mC_v (T_2 - T_1)$$

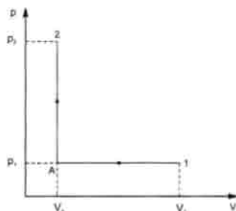


Figura del ejemplo 37

Ejercicio 58. En la figura de abajo se muestran dos trayectorias de un gas ideal. Verifique en cada una de ellas la fórmula de la energía interna.

Ejemplo 38. Un kg de gas ideal, con $C_v = 5/2 R$, $p_b = 2p_a$ y $V_b = 2V_a$, es llevado desde **a** hasta **b** a lo largo de **acb** y **ab** (ver figura anexa).

- Calcular el calor, el trabajo y el cambio de la energía interna en los procesos ac, cb y ab.
- Calcular la capacidad térmica C de la sustancia (el calor específico), en términos de R , para el proceso ab.
- Para determinar el calor transferido y el cambio de la energía interna necesitamos las temperaturas. Dejemos T_c y T_b en función de T_a .

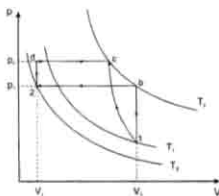


Figura del ejercicio 58

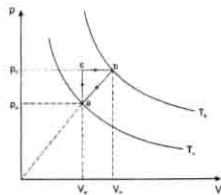


Figura del ejemplo 38

Para el proceso isocórico ac:

$$\frac{T_c}{T_a} = \frac{p_c}{p_a} = \frac{2p_a}{p_a} = 2 ; \quad \therefore T_c = 2 T_a$$

Para el proceso isobárico c-b:

$$\frac{T_b}{T_c} = \frac{V_b}{V_c} = \frac{V_b}{V_a} = \frac{2V_a}{V_a} = 2 ; \quad \therefore T_b = 2T_c = 4T_a$$

Ahora determinaremos el cambio de energía interna, la transferencia de calor y el trabajo en los procesos ac y cb. En el proceso ac (isocórico) el trabajo es cero; entonces, por la primera ley el calor es:

$$q_{ac} = \Delta u_{ac} = 2.5 R (2T_a - T_a) = 2.5 RT_a$$

En el proceso cb (isobárico) la energía interna y el calor quedan:

$$\begin{aligned} \Delta u_{cb} &= 2.5 R (4T_a - 2T_a) = 5 RT_a \\ q_{cb} &= 3.5 R (4T_a - 2T_a) = 7 RT_a \end{aligned}$$

En el calor empleamos el hecho de que $C_p = R + C_v = R + 5/2 R = 3.5 R$. Ahora, el trabajo en c-b lo obtenemos con la primera ley,

$$w_{cb} = q_{cb} - \Delta u_{cb} = 2 RT_a$$

Para el proceso directo entre a y b, el cambio de la energía interna es igual a Δu_{ab} :

$$\Delta u_{ab} = 2.5 R (T_b - T_a) = 7.5 RT_a$$

Puesto que el trabajo entre a y b coincide numéricamente con el área bajo la curva, en este problema se debe calcular el área de un rectángulo y de un triángulo. Ambas figuras geométricas tienen la misma base ($V_b - V_a$), pero la altura del rectángulo es p_a y la del triángulo ($p_b - p_a$). Entonces:

$${}_a w_b = (V_b - V_a)(p_a) + (0.5)(V_b - V_a)(p_b - p_a)$$

como $p_b = 2p_a$ y $V_b = 2V_a$

$${}_a w_b = (V_a)(p_a) + (0.5)(V_a)(p_a) = 1.5 V_a p_a = 1.5 RT_a$$

Ahora con la primera ley calculamos el calor entre ab:

$${}_a q_b = u_b - u_a + {}_a w_b = 7.5 RT_a + 1.5 RT_a = 9 RT_a$$

b) Para determinar la capacidad térmica C de la sustancia, durante el proceso ab, debemos determinar C tal que:

$${}_a q_b = C (T_b - T_a) = 9 RT_a$$

Es decir, determinar C de la ecuación $3C T_a = 9R T_a$; entonces:

$$C = 3R$$

Ejemplo 39. En un recipiente rígido y de paredes adiabáticas se tienen 3 kg de oxígeno. Mediante una fuente de voltaje y un resistor se le transfieren 1,200 kJ de calor. Calcular el incremento de temperatura ΔT del oxígeno.

El balance de energía para este ejemplo es $\Delta U = \Delta Q = m C_v \Delta T$, pues no existe trabajo de expansión o de compresión. Entonces:

$$\Delta T = \Delta Q / m C_v = 1200 \text{ kJ} / 3 \text{ kg} (0.6618 \text{ kJ/kg K}) = 604.4 \text{ K}$$

Ejemplo 40. Sean dos isothermas, con temperatura T_0 la una y $T_0 + \Delta T$ la otra. Con ayuda de una isóbara y una isócora forme un ciclo en el sentido de las manecillas del reloj como se muestra en la figura. Determine la energía interna en cada uno de los procesos del ciclo anterior. ¿Qué se obtiene al sumar estas tres energías internas?

a) En el proceso isóbaro:

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - W = m C_p (T_1 - T_3) - p (V_1 - V_3) \\ &= m C_p [T_0 - (T_0 + \Delta T)] - m R [T_0 - (T_0 + \Delta T)] \\ &= m (R - C_p) \Delta T \end{aligned}$$

b) En el proceso isócoro:

$$\Delta U = Q = m C_v (T_2 - T_1)$$

c) En el isotérmico, $\Delta U = 0$.

Al sumar los tres cambios de energía interna obtenemos el cambio ΔU a lo largo del ciclo:

$$m (R - C_p) \Delta T + m C_v \Delta T = 0$$

es decir: $C_p - C_v = R$.

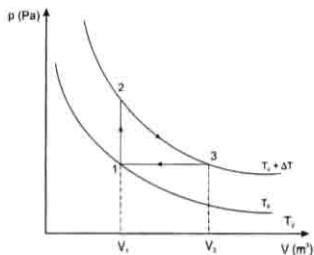


Figura del ejemplo 40

Ejemplo 41. Siga lo expuesto en el ejemplo 40 y ahora elabore dos ciclos diferentes en vez de uno. Sobre la isoterma $T_h + \Delta T$ tendremos cuatro estados diferentes (ver figura). Compare la eficiencia de los dos ciclos.

Para determinar las eficiencias requerimos los calores en los tres procesos de cada ciclo:

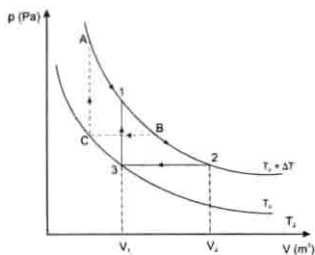


Figura del ejemplo 41

$$Q_{12} = m R T_1 \ln(V_2 / V_1) > 0$$

$$Q_{23} = m C_p (T_3 - T_2) < 0$$

$$Q_{31} = m C_v (T_1 - T_3) > 0.$$

$$Q_{AB} = m R T_A \ln(V_B / V_A) > 0$$

$$Q_{BC} = m C_p (T_C - T_B) < 0$$

$$Q_{CA} = m C_v (T_A - T_C) > 0.$$

El calor admitido en el primer ciclo es $(Q_{12} + Q_{31})$ y en el segundo $(Q_{AB} + Q_{CA})$. El calor cedido en cada ciclo es sólo uno: Q_{23} para el primer ciclo; Q_{BC} para el segundo ciclo.

La eficiencia del primer ciclo es:

$$\eta_{123} = 1 + \frac{W_{\text{Total}}}{Q_{\text{cedido}}} = 1 + \frac{Q_{23}}{Q_{12} + Q_{31}} = 1 + \frac{C_p (T_3 - T_2)}{R T_1 \ln(V_2 / V_1) + C_v (T_3 - T_1)}$$

y para el segundo ciclo:

$$\eta_{123} = 1 + \frac{W_{\text{Total}}}{Q_{\text{cedido}}} = 1 + \frac{Q_{BC}}{Q_{AB} + Q_{CA}} = 1 + \frac{C_p (T_C - T_B)}{R T_A \ln(V_B / V_A) + C_v (T_A - T_C)}$$

Para comparar estas eficiencias debemos comparar los cocientes de volúmenes V_2/V_1 y V_B/V_A . Entre 2 y 3 tenemos un proceso isóbaro y entre 3 y 1 uno isocórico; entonces:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_2}{V_1}$$

De modo similar, entre los estados C, B y A del otro ciclo se satisface:

$$\frac{T_B}{T_C} = \frac{V_B}{V_3} = \frac{V_B}{V_A}$$

Entonces, la relación entre los cuatro volúmenes es $(V_2/V_1) = (V_B/V_A)$, pero también es cierto que $T_1 = T_A$, $T_2 = T_B$ y $T_3 = T_C$. Por consiguiente, $\eta_{123} = \eta_{ABC}$.

5.5 LA PRIMERA LEY EN FORMA DIFERENCIAL

En esta sección emplearemos la primera ley enunciada en forma diferencial: $dU = dQ - dW$. De esta forma podremos sustentar la relación entre C_p , C_v y R , así como obtener formalmente la ecuación del proceso adiabático $pV^\gamma = \text{cte}$.

5.5.1 Proceso isotérmico

Durante este proceso las tres energías están presentes:

$$dU = dQ - dW$$

Pero si la sustancia es gas ideal su energía interna depende exclusivamente de la temperatura. Es decir, $dU = 0$ (la energía interna U es constante en todo el proceso) y la relación entre calor y trabajo es:

$$dQ = dW$$

Consecuentemente, cuando un gas ideal realiza un proceso isotérmico, las únicas energías presentes son las de transferencia y ambas son numéricamente iguales.

5.5.2 Proceso isocórico

En este proceso no se encuentra presente el trabajo; la primera ley queda:

$$dU = dQ$$

Si trabajamos con un gas ideal, el calor en este proceso es $dQ = m C_v dT$, por lo cual:

$$\frac{dU}{dT} = mC_v$$

Al dividir la ecuación anterior por la masa obtenemos, en el miembro izquierdo, la variación de la energía interna específica, $u = U/m$, respecto a la temperatura:

$$\frac{du}{dT} = C_v$$

Si la sustancia no es un gas ideal U dependerá no solo de la temperatura y, en lugar de la expresión anterior, tendremos:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = C_v$$

5.5.3 Proceso isobárico

La primera ley señala que estarán presentes las tres formas de energía:

$$dU = dQ - dW = dQ - p dV \quad (30)$$

y la transferencia de calor durante este proceso, para un gas ideal, satisface:

$$dQ = m C_p dT \quad (31)$$

Además, la ecuación de los gases ideales $pV = mRT$ permite establecer que:

$$p dV + V dp = m R dT$$

y como el proceso es isobárico: $p dV = m R dT$ (32)

Al sustituir (31) y (32) en (30) se tiene:

$$dU = m C_p dT - m R dT$$

$$\frac{du}{dT} = m (C_p - R) = m C_v$$

y al dividir entre la masa:

$$\frac{dU}{dT} = (C_p - R) = C_v$$

Entonces, la razón de cambio de la energía interna específica de un gas ideal —respecto a la temperatura— es $(C_p - R)$. Puesto que la energía interna de un gas ideal depende exclusivamente de la temperatura, y se cumplen las ecuaciones:

$$\frac{du}{dT} = C_v \quad \frac{du}{dT} = (C_p - R)$$

tendremos $C_v = C_p - R$. Y así hemos mostrado que $C_p - C_v = R$.

En forma general —si la sustancia no es un gas ideal— la variación de la energía interna respecto a la temperatura, en un proceso isobárico, se expresa como:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = mC_v \quad (33)$$

5.5.4 Proceso adiabático

En este proceso $dQ = 0$ y el balance de energía es:

$$dU = -dW = -p dv$$

Para continuar supongamos que la sustancia se comporta como gas ideal, por lo cual se tiene $dU = mC_v dT$; entonces la ecuación anterior nos queda:

$$mC_v dT = -p dV \quad (34)$$

Ahora bien, al diferenciar $pV = mRT$ obtenemos la ecuación:

$$p dV + V dp = m R dT \quad (35)$$

Si ahora despejemos dT en (34) y la sustituimos en (35), obtenemos:

$$p dv + V dp = \frac{mR}{mC_v} p dV$$

pero $R = C_p - C_v$, por lo cual:

$$p dv + V dp = - \left[\frac{C_p}{C_v} - 1 \right] p dV$$

y al definir el cociente $\gamma = C_p/C_v$:

$$p dv + V dp = -(\gamma - 1) p dV$$

luego:

$$V dp = -\gamma p dV$$

Si dividimos esta ecuación por el producto pV :

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

y al integrar tenemos: $\ln p + \gamma \ln V = \text{cte}$

Al aplicar la función exponencial en ambos miembros de la ecuación anterior obtenemos la ecuación del proceso adiabático para un gas ideal:

$$pV^\gamma = \text{cte} \quad (36)$$

5.6 LA PRIMERA LEY Y EL CICLO DE OTTO

Analizaremos la transferencia de calor, de trabajo y los cambios de energía interna en este ciclo (ver figura 40). De A a B el proceso es adiabático y —con base en la primera ley— se tiene $\Delta U = -{}_A W_B$. La sustancia recibe energía durante la compresión AB, y entonces ${}_A W_B > 0$. Gracias a esta compresión, la energía interna de la mezcla aire-gasolina aumenta ($U_A < U_B$).

De B a C tenemos un proceso isométrico y ${}_B W_C = 0$; de la primera ley obtenemos la relación:

$$\Delta U = {}_B Q_C$$

Como ${}_B Q_C$ es positivo, U será de nueva cuenta positiva ($U_B < U_C$).

Los estados C y D están ligados mediante un proceso adiabático y el análisis energético resulta análogo al del proceso de admisión:

$$\Delta U = -{}_C W_D$$

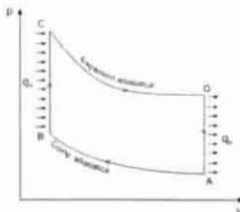


Figura 40. Trabajo efectuado en el ciclo de Otto

pero como ahora el trabajo es de expansión su signo es positivo y $-{}_C W_D < 0$; entonces ΔU será negativa ($U_D < U_C$).

Finalmente, entre D y A la primera ley queda $\Delta U = {}_D Q_A$ y como en este tiempo el calor es negativo así lo es la energía interna, $\Delta U < 0$; consecuentemente, en este proceso $U_A < U_D$.

En resumen, en el ciclo de Otto primero se aumenta la energía interna de la mezcla de aire gasolina a un valor máximo (estado C). Esto se consigue transfiriendo a la sustancia únicamente trabajo (AB) y posteriormente exclusivamente calor (BC). Para aprovechar dicho máximo de energía se realiza, con todo ímpetu, el proceso de expansión (CD) que consta sólo de trabajo (la carrera de trabajo o potencia); finalmente, mediante la transferencia de calor al exterior (DA) se alcanza el estado inicial.

Ejercicio 59. Realizar análisis análogos al anterior para los ciclos Diesel y Brayton.

5.7 LA PRIMERA LEY Y EL CICLO DE CARNOT

En 1824 Nicolás Leonardo Sadi Carnot, ingeniero militar francés (1796 - 1832), estableció un modelo para explicar el funcionamiento de la máquina de Watt. De hecho, la máquina de Carnot tiene la máxima eficiencia térmica posible. Las máquinas que en cada ciclo intercambian calor con sus alrededores y transfirieren trabajo al exterior se denominan máquinas térmicas. Las propuestas por Otto, Diesel, Brayton y Carnot son ejemplos de máquinas térmicas.

Carnot sugiere un ciclo compuesto por cuatro procesos. El ciclo inicia transfiriendo calor isotérmicamente a un gas ideal, que se encuentra en el estado (p_1, V_1, T_1). Por la primera ley este proceso transforma en trabajo todo el calor que se le transfirió: ${}_1 W_2 = {}_1 Q_2$. El trabajo se manifiesta en una expansión, que conduce al gas al estado (p_2, V_2, T_1). Después, un proceso adiabático de expansión produce trabajo —debido exclusivamente al cambio de la energía interna (${}_2 W_3 = {}_2 U_3$)— y termina en el estado (p_3, V_3, T_3).

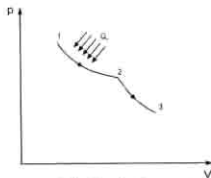


Figura 41. Primeros dos procesos del ciclo de Carnot: isotérmico 1-2 y adiabático 2-3

El trabajo de 1 a 3 es positivo, ver la figura 42. Carnot continuó el ciclo con una compresión isotérmica, que inicia en el estado 3 y termina en el estado (p_4, V_4, T_3) , por donde pasa la adiábata que también toca al estado inicial 1. Es decir, Carnot sugirió transferir calor hacia el exterior. Ahora bien, como sabemos la pendiente de esta isotermia es menor que la pendiente de la adiábata de 2 a 3. Esta condición garantiza dos cosas: **a)** la formación de un ciclo donde el trabajo total es positivo, y **b)** el trabajo de compresión es óptimo, pues la energía interna no interviene (${}_3Q_4 = {}_3W_4$).

En resumen, el ciclo de Carnot está formado con cuatro procesos: dos isotérmicos y dos adiabáticos, que se cortan dos a dos. En la figura 43 los estados de corte se denotan con las etiquetas 1, 2, 3 y 4. Las energías presentes en cada uno de los procesos correspondientes son:

Proceso 1 - 2 isotérmico: $\Delta U = 0; {}_1W_2 = {}_1Q_2$; calor y trabajo positivos, energía interna sin cambio.

Proceso 2 - 3 adiabático: ${}_2Q_3 = 0; {}_2W_3 = (U_2 - U_3)$; trabajo y cambio de energía interna positivos.

Proceso 3 - 4 isotérmico: $\Delta U = 0; {}_3W_4 = {}_3Q_4 < 0$.

Proceso 4 - 1 adiabático: ${}_4Q_1 = 0; {}_4W_1 = (U_4 - U_1) < 0$.

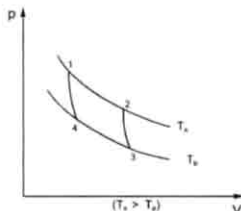


Figura 42. Ciclo de Carnot

Al determinar los trabajos en este ciclo también se determinan los flujos de calor. Los trabajos son:

$${}_1W_2 = mRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$${}_2W_3 = mC_v (T_2 - T_3)$$

$${}_1W_4 = mRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$${}_4W_1 = mC_v (T_4 - T_1)$$

y los calores quedan:

$${}_1Q_2 = {}_1W_2 > 0 \text{ y } {}_3Q_4 = {}_3W_4 < 0.$$

La eficiencia del ciclo de Carnot es:

$$\eta = 1 - \frac{mRT_3}{mRT_1} \left[\ln \frac{V_4}{V_3} - \ln \frac{V_2}{V_1} \right]$$

pero en este ciclo los cuatro volúmenes satisfacen:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

lo cual deja la eficiencia como:

$$\eta = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

El ciclo de Carnot depende exclusivamente de sus temperaturas extremas.

Ejercicio 60. Empleando los trabajos y calores recién determinados muestre que en un ciclo de Carnot se satisface la ecuación $V_2/V_1 = V_3/V_4$.

OBSERVACIONES

1. Como la eficiencia del ciclo de Carnot depende exclusivamente de las temperaturas máxima y mínima que limitan al ciclo (las dos isotermas del ciclo), el valor de la eficiencia se aproxima a uno (100 %) conforme la diferencia de T_1 y T_3 sea mayor.
2. Para cuantificar el trabajo que entrega una máquina térmica de Carnot, durante su funcionamiento cíclico, basta con recordar que —como todo ciclo— el de Carnot también satisface $\eta Q_{\text{ADMITIDO}} = W_{\text{TOTAL}}$. Pero en el de Carnot se tiene:

$$\eta = 1 - \frac{T_3}{T_1}, \text{ entonces: } \left(1 - \frac{T_3}{T_1} \right) Q_{\text{ADMITIDO}} = W_{\text{TOTAL}}$$

3. El ciclo de Carnot podemos representarlo con el esquema de la figura 43, en donde T_A y T_B son las temperaturas alta y baja, respectivamente. Q_A y Q_B son los dos calores transferidos isotérmicamente durante el ciclo. W_{NETO} es el trabajo total o útil realizado durante el ciclo.

Por la primera ley sabemos que:

$$W_{neto} = Q_A + Q_B$$

y Q_A debe ser mayor que el valor absoluto de Q_B , para garantizar que el trabajo en este ciclo sea positivo.

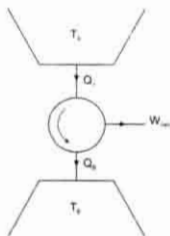


Figura 43. Máquina térmica de Carnot

Ejemplo 42. Muestre que en un ciclo de Carnot se satisface,

$$\frac{T_i}{T_f} = \frac{Q_{12}}{Q_{34}}$$

donde Q_{12} representa el calor admitido, Q_{34} el cedido, T_i la temperatura máxima del ciclo y T_f la mínima.

La eficiencia del ciclo de Carnot satisface las dos ecuaciones:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_i} \quad \text{y} \quad \eta = 1 + \frac{Q_{12}}{Q_{34}}$$

al igualarlas y simplificar obtenemos:

$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{Q_{34}}{Q_{12}}$$

y de aquí

$$\frac{T_1}{T_3} = \frac{Q_{12}}{Q_{34}}$$

Ejemplo 43. Un ciclo de Carnot transfiere 1800 kJ de trabajo total. La temperatura máxima del ciclo es 500 °C y la mínima es 10 °C. Calcular los calores del ciclo.

En un ciclo de Carnot el calor admitido se relaciona con el trabajo mediante la ecuación:

$$\left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right) Q_{\text{admitido}} = W_{\text{total}}$$

Como $(1 - T_3/T_1) = 0.6338$ y $W_{\text{TOTAL}} = 1800$ kJ, el calor admitido Q_{12} es igual a 2840.1 kJ. Ahora, en un ciclo la suma de calores es igual al trabajo total, entonces el calor cedido, Q_{34} en este caso es igual a:

$$Q_{34} = 1800 - 2840.1 = -1040.1 \text{ kJ}$$

Ejemplo 44. La eficiencia de un ciclo de Carnot es 72 % y su temperatura mínima 12 °C. Calcule el cociente de calores (Q_{12}/Q_{34}).

El cociente de calores satisface:

$$\frac{T_1}{T_3} = \frac{Q_{12}}{Q_{34}}$$

Y como las temperaturas y la eficiencia del ciclo cumplen con:

$$\eta = 1 - \frac{T_3}{T_1} = 0.72 = 1 - \frac{285.15 \text{ K}}{T_1}$$

entonces $T_1 = 1018.4$ K. Por lo tanto el cociente de calores es igual a 3.57.

Ejemplo 45. Un ciclo de Carnot opera entre las temperaturas extremas 1200 K y 240 K. Compare la eficiencia de este ciclo con las eficiencias de los dos arreglos a) y b) siguientes:

a) Dos ciclos de Carnot que operan en serie. El primero entre 1200 K y 720 K; el segundo entre 720 K y 240 K.

b) Cuatro ciclos de Carnot secuenciales: que operan en los intervalos de temperatura (1200 K, 960 K), (960 K, 720 K), (720 K, 480 K) y (480 K, 240 K).

La eficiencia de la máquina que opera en el intervalo (1200 K, 240 K) es,

$$\eta = 1 - (240/1200) = 80.0 \%$$

a) La eficiencia de la máquina que opera en el intervalo (1200 K, 720 K):

$$\eta_1 = 1 - (720/1200) = 40.0 \%$$

Es decir, por cada Joule de calor recibido entrega 0.4 J en forma de trabajo y rechaza 0.6 J de calor. La eficiencia de la segunda máquina (entre 720 K y 240 K),

$$\eta_2 = 1 - (240/720) = 66.6\%.$$

Esta segunda máquina proporciona 0.3996 J de trabajo ($0.6 \text{ J} \times 0.666$) por cada 0.6 J de calor suministrado; rechaza 0.2004 J de calor.

Luego, por cada Joule de calor que llega, las dos máquinas en serie se rechazan 0.2 J de calor (el resultado exacto es 0.2004 J), y se producen 0.8 J de trabajo ($0.4 + 0.4$). Entonces las dos máquinas en serie del arreglo a) son igual de eficientes en conjunto que la que opera entre 1200 y 240 K.

b) Para simplificar la exposición, la tabla siguiente contiene las eficiencias de las cinco máquinas involucradas en este inciso. También indica el trabajo que entregan y el calor que rechazan, por cada Joule de calor que admiten.

Tabla 12

Temperaturas	η	W	Q_{CEDIDO}	Máquina
(1200 K, 240 K)	0.80	0.80	0.20	1
(1200 K, 960 K)	0.20	0.20	0.80	2
(960 K, 720 K)	0.25	0.25	0.75	3
(720 K, 480 K)	0.333	0.333	0.667	4
(480 K, 240 K)	0.50	0.50	0.50	5

Así, la máquina inicial entrega 0.80 J de trabajo por cada uno que admite y rechaza 0.20 J de calor. Los datos en los renglones del dos al cinco corresponden a las cuatro máquinas que operan en forma secuencial. La que opera entre (720 K, 480 K) tiene una eficiencia de 33.3%; en consecuencia, por cada Joule en forma de calor que le ingrese

entrega 0.333 J de trabajo y rechaza 0.667 J de calor. Veamos cuánto trabajo y calor se transfiere durante la operación secuencial de estas cuatro máquinas.

En la siguiente tabla tenemos el trabajo y los calores que cada máquina transfiere durante la secuencia.

Tabla 13

Máquina	$Q_{\text{ADMITIDO}}(\text{J})$	$W(\text{J})$	Q_{CEDIDO}
(1200 K, 240 K)	1.00	0.80	0.20
(1200 K, 960 K)	1.00	0.20	0.80
(960 K, 720 K)	0.80	0.20	0.60
(720 K, 480 K)	0.60	0.20	0.40
(480 K, 240 K)	0.40	0.20	0.20

Es fácil ver que la eficiencia de la máquina que opera entre (1200 K, 240 K) es la misma que la eficiencia de las cuatro máquinas operando secuencialmente. En efecto, con cada Joule que recibe la primera genera 0.80 J de trabajo y desecha 0.20 J de calor. Si ahora proporcionamos un Joule a la máquina que opera en el intervalo de temperaturas (1200 K, 960 K), obtenemos 0.20 J de trabajo y transferimos los 0.80 J a la siguiente; y así sucesivamente, por lo cual tendremos un trabajo total de 0.8 J (cuatro trabajos de 0.2 J) y en total se rechazará al exterior 0.2 J.

En los ejercicios siguientes el sistema queda sujeto a procesos cerrados.

Ejercicio 61. Un sistema realiza 980 kJ de trabajo y durante este proceso recibe un total de 700 kJ de calor. Calcular ΔU .

Ejercicio 62. A un sistema se le proporcionan 820 kJ de calor y proporciona un trabajo de 210 kJ. Calcular ΔU .

Ejercicio 63. Calcular el calor en un proceso sin flujo (cerrado), en el cual la energía interna disminuye 100 kJ y se transfiere a la sustancia 200 kJ de trabajo.

Ejercicio 64. Un sistema proporciona 200 kJ de calor mientras que su energía interna aumenta en 300 kJ. Calcular el trabajo.

Ejercicio 65. Adiabáticamente un sistema decremente su energía interna en 100 kJ. Determinar el trabajo.

Ejercicio 66. Un sistema permanece con energía interna constante y recibe 8 unidades de calor. Determine la magnitud y el signo de la energía restante.

Ejercicio 67. En un proceso, sin transferencia de calor, se transfieren E unidades de trabajo a un sistema. Si la energía interna decrece, cuál es el signo y la magnitud de las energías restantes.

Ejercicio 68. Ocho litros de etileno, a 20 MPa y con masa de 2,360 gramos, duplican su volumen de manera isobárica. Después, en un proceso isotérmico, su presión queda igual a 0.25 de la inicial. Finalmente y de forma adiabática el etileno alcanza una presión igual a 0.03125 de la inicial. Graficar los procesos anteriores y calcular ΔU , W , Q en cada proceso.

Ejercicio 69. En un cilindro pistón se tiene 1 kg de gas propano, a 300 K y 75 kPa. Debido a un proceso isócoro la temperatura del propano se duplica. Después eleva su presión adiabáticamente, reduciendo su volumen cuatro veces. Finalmente, el gas reduce su volumen isobáricamente hasta ocupar la octava parte que ocupaba en el estado inicial. Graficar los procesos y calcular ΔU , W , Q en cada proceso.

Ejercicio 70. En el interior de un cilindro pistón se tienen 2 kg de monóxido de carbono. Una expansión decreta la energía interna específica en 26.8 kJ/kg. Además, durante este proceso se le proporciona al gas 34 kJ de calor y —mediante un sistema de paletas, instaladas al interior del cilindro-pistón— el CO adquiere 8 kJ de trabajo. Elabore un esquema explicativo del problema anterior. Calcule el trabajo que proporciona el cilindro pistón. Determine la energía total que recibe el CO, así como la que transfiere al exterior.

Ejercicio 71. Se sabe que una persona en estado de reposo transfiere calor al exterior en un monto de 380 kJ por hora. Calcular el cambio de energía interna del aire debido a 30 personas en un salón cerrado de $8 \times 4 \times 4$ m. Ahora suponga que la temperatura inicial del aire en el salón es de 21°C y su presión se mantiene en 76 kPa. Determine la temperatura final del aire después de 90 minutos.

ACTIVIDAD

Los vehículos automotores modernos funcionan con un ciclo de potencia semejante al ciclo de Otto o al ciclo de Diesel. ¿Es posible construir un motor que funcione con base en el ciclo de Carnot? ¿En caso de que sea posible, se tendría alguna ventaja con respecto a los otros ciclos?

CAPÍTULO 6

LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Cuando dos cuerpos tienen diferentes temperaturas —y quedan en contacto térmico— su desequilibrio térmico da por resultado un flujo de calor, que avanza siempre del cuerpo *más caliente* (a mayor temperatura) hacia el *más frío*. Desde fines del siglo XIX, la transferencia espontánea de calor del cuerpo de menor temperatura hacia el de mayor temperatura ha sido descartada como hipótesis científica. En este capítulo veremos algunos resultados, que proceden de aceptar que la única transferencia de calor espontánea posible es del cuerpo caliente hacia el frío. Estos resultados fundamentales son la máquina refrigerante y la segunda ley de la termodinámica.

6.1 MÁQUINAS TÉRMICAS Y MÁQUINAS REFRIGERANTES

Las máquinas de Otto y de Diesel transforman en trabajo parte del calor de la combustión, y rechazan el calor restante al exterior (que está a menor temperatura que la sustancia en combustión). La máquina de Carnot convierte en trabajo parte del calor que obtiene isotérmicamente, y transfiere al exterior el calor remanente en un proceso isotérmico. La temperatura de expulsión es inferior a la de admisión. La figura 44 muestra una representación de la máquina de Carnot,

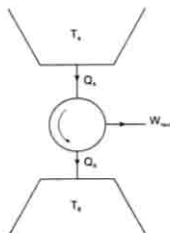


Figura 44. Máquina térmica de Carnot

Y recordemos que toda máquina térmica cumple —con base en la primera ley de la termodinámica, $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$ — las tres propiedades siguientes:

1. Como en un ciclo $\Delta U = 0$, entonces $W = Q_{\text{ADMITIDO}} + Q_{\text{CEDIDO}} = Q_A + Q_B$.
2. Puesto que en la ecuación anterior Q_A es positivo, Q_B negativo y W positivo, tendremos que la magnitud de Q_A es mayor que la de W y la de Q_B .
3. La eficiencia de cualquier máquina térmica se puede expresar como:

$$\eta = \frac{W_{\text{total}}}{Q_{\text{admitido}}} = \frac{Q_A + Q_B}{Q_A} = 1 + \frac{Q_B}{Q_A}$$

Ahora bien, al invertir el sentido de funcionamiento del ciclo de Carnot (figura 45), tendremos una máquina que recibe energía en forma de trabajo W_R (negativo). Este cambio permite transferir calor desde el depósito con menor temperatura T_B al depósito de mayor temperatura T_A ($T_A > T_B$). Esta máquina es llamada refrigerante o refrigerador.

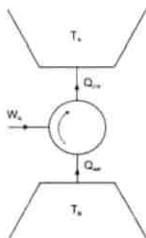


Figura 45. Máquina refrigerante

Toda máquina refrigerante cumple con las dos condiciones siguientes:

1. Para el refrigerador, que también funciona en un ciclo, se cumple que $\Delta U = 0$; y de la primera ley obtenemos $Q_{CR} = W_R - Q_{AR}$.
2. Pero como W_R de la máquina refrigerante es negativo, el calor cedido Q_{CR} tiene mayor magnitud que el calor admitido Q_{AR} .

6.2 SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Si pudiera construirse una máquina térmica cíclica que no cediera calor, $Q_B = 0$, tal máquina tendría eficiencia óptima: $\eta = 1$. Es decir, en cada ciclo obtendríamos tanto trabajo como calor provenga del depósito de temperatura alta T_A ($W_{\text{neto}} = Q_A$). Veamos algunas consecuencias de operar una máquina cíclica con eficiencia del 100%.

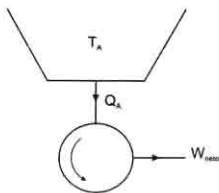


Figura 46. Máquina térmica hipotética con eficiencia $\eta = 100\%$

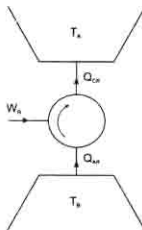


Figura 47. Máquina refrigerante que opera entre las temperaturas T_A y T_B

Con el trabajo W_{neto} obtenido de esta máquina óptima podríamos alimentar una máquina refrigerante que opere entre dos depósitos (ver figura 47). Determinemos ahora el balance térmico de ambas máquinas al final de un ciclo. El trabajo total de las dos máquinas es cero, pues el trabajo del refrigerador W_R es de la misma magnitud que el proporcionado por la máquina con eficiencia del 100%,

$$W_{\text{neto}} + W_R = 0$$

El balance energético del depósito de temperatura baja, T_B , es muy simple; en cada operación secuencial de las dos máquinas, este depósito siempre pierde Q_{AR} unidades de calor.

Veamos ahora el depósito con temperatura T_A . Primero cede Q_A unidades de calor a la máquina térmica y después recibe Q_{CR} unidades de calor. La primera ley permite comparar el signo de estas dos transferencias de calor,

$$Q_A + Q_{CR} = Q_A + (W_R - Q_{AR}).$$

pero

$$W_R = -Q_A$$

Entonces el calor total intercambiado por el depósito a temperatura T_A es,

$$Q_A + Q_{CR} = -Q_{AR}$$

Como $-Q_{AR}$ es negativo, la cantidad de calor Q_{CR} recibida por el depósito a temperatura T_A tiene mayor magnitud que la cedida por él, Q_A .

En resumen, si aceptamos la posibilidad de que una máquina térmica proporcione trabajo y no rechace calor, tenemos que aceptar la factibilidad de una máquina refrigerante que funciona entre dos depósitos de temperatura (figura 48), pero que no requiere alimentación de trabajo ($W_{neto} + W_R = 0$). Es decir, forzosamente deberíamos aceptar que el calor pase de forma espontánea del cuerpo de menor temperatura al de mayor temperatura.

Puesto en otros términos, estaríamos ante la posibilidad real siguiente: para dos sistemas con distinta temperatura —que interactúan exclusivamente entre ellos— puede darse que:

- El de mayor temperatura aumente aún más su temperatura (recibe calor del de menor temperatura).
- El de menor temperatura disminuirá aún más su temperatura en cada ciclo (cede calor al más caliente).

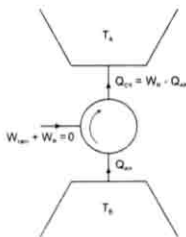


Figura 48. Máquina resultante de la máquina térmica con eficiencia $\eta = 100\%$ y una máquina refrigerante

Pero, como habíamos mencionado al inicio de este capítulo, la experiencia teórico-práctica de la humanidad rechaza esta posibilidad. Ya en el año 1850, el científico alemán Rudolf Clausius enfáticamente señaló que:

No puede existir un dispositivo que, operando en ciclos, no reciba trabajo y que transfiera calor de un depósito de temperatura menor a uno de temperatura mayor.

Es decir, un dispositivo como el de la figura 45 sólo es factible si W_g no es cero (de hecho, debe ser mayor que cero). Por su parte, el científico inglés William Thomson (Lord Kelvin) propuso, en 1851, que:

No puede existir un dispositivo, que operando en ciclos, pueda convertir en trabajo todo el calor que recibe.

Las propuestas de Clausius y Kelvin constituyen versiones equivalentes de una misma ley, la cual se denomina *segunda ley de la Termodinámica*.

OBSERVACIONES

1. Las formulaciones de Clausius y Kelvin, para la segunda ley de la Termodinámica, desechan la posibilidad de construir ciertas máquinas y dispositivos. Además, establecen una cota superior para la eficiencia de una máquina térmica cíclica (estrictamente menor al 100 %). Sin embargo, la segunda ley de la Termodinámica es una ley válida no solamente para máquinas y dispositivos, sino para todo proceso físico.
2. Con base en la segunda ley, una máquina térmica está obligada a mantener relación con tres fuentes de energía: de una recibe calor, a otra fuente le transfiere trabajo y a la tercera le transfiere parte del calor que recibió. Así, las máquinas de Otto y Diesel reciben calor por combustión, transfieren trabajo (mecanismo biela-manivela) y ceden calor al medio circundante (apertura de su válvula de expulsión).
3. Que la eficiencia térmica de una máquina deba ser inferior al 100% no sólo es por las imperfecciones de construcción, carburantes deficientes, la inevitable fricción entre sus partes, al desgaste de las piezas... La segunda ley de la termodinámica exige que dicha máquina transfiera a un depósito, generalmente el medio ambiente, parte del

calor que recibe. Y que se satisfaga esta exigencia es debido a la naturaleza misma de las cosas. Como lo es la existencia de la gravedad terrestre.

4. La segunda ley de la Termodinámica establece un criterio para la transferencia de calor: no es factible la transferencia espontánea de calor de lo frío a lo caliente. Pero si lo es el tránsito espontáneo del calor de mayor a menor temperatura.
5. En la segunda ley es indispensable la hipótesis de la operación en ciclos del dispositivo. Por ejemplo, al calentar isotérmicamente un gas ideal la energía interna es cero, entonces todo el calor admitido se convierte en trabajo ($Q_B = 0$). Esto no contradice a la segunda ley pues el proceso no es cíclico.

Ejemplo 46. Muestre que el postulado de Clausius y el de Kelvin son equivalentes.

Sea una máquina térmica, cuya relación con sus tres depósitos de energía es como sigue. Recibe $Q_A + Q_{AR}$ unidades de calor del depósito a T_A , cede Q_{AR} unidades de calor al depósito a temperatura T_B y, finalmente, proporciona $W_{\text{neto}} = Q_A$ unidades de trabajo al depósito correspondiente (ver figura 49). Ahora supongamos, contrario a Clausius, la existencia de un ciclo de refrigeración que no requiere trabajo para transferir Q_{CR} unidades de calor al depósito a temperatura T_A , provenientes del depósito a temperatura T_B (ver figura 50).

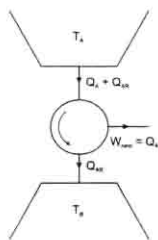


Figura 49. Máquina térmica que opera entre los depósitos T_A y T_B

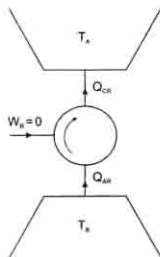


Figura 50. Máquina refrigerante que niega el postulado de Clausius

Al operar secuencialmente las dos máquinas anteriores el balance de energía de los depósitos es la siguiente. El depósito con temperatura T_A cede $(Q_A + Q_{AR})$ unidades de calor, de las cuales Q_{AR} pasan al depósito a T_B y Q_A al de trabajo (pues $W_{\text{neto}} = Q_A$). El depósito T_B recibe y cede la misma cantidad de calor, por lo tanto su presencia es superflua. En el depósito de trabajo sólo existe un flujo: $W_{\text{neto}} = Q_A$. Entonces, el ciclo combinado equivale al que se muestra en la figura 51, que evidentemente niega el postulado de Kelvin.

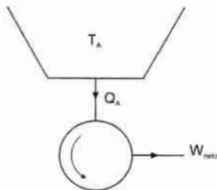


Figura 51. Máquina refrigerante que niega el postulado de Kelvin

Para mostrar que el postulado de Kelvin implica el de Clausius basta seguir el razonamiento que dio origen a las figuras 46 y 47, por lo que ambos postulados son equivalentes.

6.3 APLICACIONES DE LA SEGUNDA LEY

En un ciclo el cambio de energía interna es cero y la primera ley queda $W = Q_A + Q_B$. Y todo parece indicar que en esta ecuación podemos elegir la magnitud de dos de las tres variables, y con ello determinar la de la tercera. Por ejemplo, en el diseño de una máquina térmica podemos elegir tanto el calor admitido como el trabajo. Si bien la primera ley acepta esta posibilidad, la segunda ley la rechaza de manera terminante. Veamos.

Ejemplo 47. Muestre que aunque en un ciclo la expresión $W_{\text{neto}} = Q_A + Q_B$ es válida, no podemos elegir dos de estas variables a nuestro arbitrio.

Digamos que para una máquina térmica seleccionamos el calor admitido Q_A y el trabajo W_{neto} . La primera ley exige que el calor cedido de esta máquina térmica cumpla con $Q_B = W_{\text{neto}} - Q_A$ y que $Q_B < 0$.

Ahora, para una máquina refrigerante seleccionemos su trabajo y calor admitido de la forma siguiente: el trabajo es igual al producido por la máquina térmica y como calor admitido, Q_{AR} , uno que tenga mayor magnitud que Q_B (satisface $Q_{AR} > -Q_B$). Entonces, para el refrigerador tenemos $W_R = -W_{\text{neto}}$, su calor admitido satisface $Q_{AR} + Q_B > 0$ y $Q_{CR} = Q_{AR} - W_R$. La figura a continuación muestra ambas máquinas acopladas.

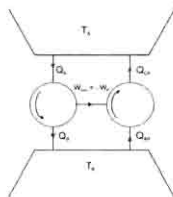


Figura del ejemplo 47. Máquinas acopladas

El balance de energía para el depósito de trabajo y los dos de calor es como se describe en los siguientes párrafos.

El de trabajo no se modifica, pues lo que produce la máquina térmica es empleado en el refrigerador.

En cuanto al depósito de temperatura baja T_B , recibió Q_B unidades de calor de la máquina térmica y cedió Q_{AR} unidades. Este depósito se desprendió de energía puesto que:

$$Q_{AR} + Q_B > 0$$

Por último, el depósito a temperatura T_A satisface:

$$\begin{aligned} Q_{CR} + Q_A &= -(Q_{AR} + W_R) + (W_{\text{neto}} - Q_B) \\ &= -(Q_{AR} + Q_B) < 0 \end{aligned}$$

Entonces la magnitud de Q_{CR} domina a la de Q_A y el depósito a T_A recibe más calor que el que rechaza.

En resumen, las dos máquinas equivalen a una cuyo accionar neto es como se muestra en la figura.

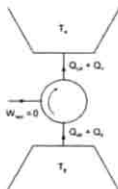


Figura del ejemplo 47. Máquina resultante

De este modo tendríamos una máquina refrigerante con trabajo nulo y calores transferidos diferentes de cero. Y esta máquina contradice la segunda ley. Entonces, en un ciclo no es factible elegir arbitrariamente los valores del trabajo y del calor admitido.

Ejemplo 48. Muestre que en un ciclo no es posible elegir arbitrariamente el calor admitido y el rechazado, so pena de contradecir la segunda ley de la Termodinámica.

Supongamos que es posible elegir dos calores en cualquier máquina. Diseñemos una térmica y una refrigerante, con el siguiente orden entre sus cuatro calores $-Q_{CR} < Q_A$ y $-Q_B > Q_{AR}$.

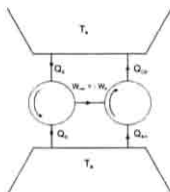


Figura del ejemplo 48. Máquinas acopladas

Al operarlas en forma secuencial se conseguiría lo siguiente: el depósito de trabajo no muestra ninguna pérdida o ganancia, pues $W_{neto} + W_R = 0$. El depósito de temperatura alta gana calor, pues $Q_A + Q_{CR} > 0$. Y el depósito de baja temperatura pierde calor,

debido a que $0 > Q_B + Q_{AR}$. Entonces, una vez más nos encontramos con un dispositivo que opera de manera opuesta a lo señalado por la segunda ley.

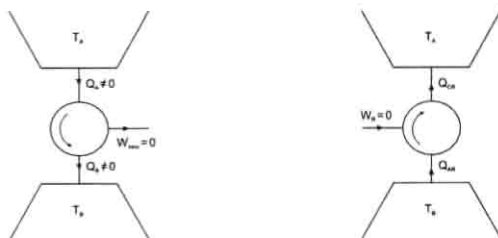
Para que el trabajo en un ciclo sea cero, la primera ley requiere que las magnitudes del calor admitido y el cedido sean exactamente iguales (sean estas iguales o no a cero). La segunda ley sólo permite una opción: la magnitud de ambos calores son exactamente igual a cero. En otras palabras, la segunda ley exige que trabajo nulo en un ciclo significa no calor admitido ni cedido durante el ciclo. Lo cual es radicalmente distinto a afirmar —por la primera ley— que el trabajo es nulo porque los calores se cancelaron mutuamente.

También se puede demostrar, con base en la segunda ley, que una máquina de Carnot tiene mayor o igual eficiencia que cualquier otra máquina, que opere entre los mismos depósitos de temperatura.

Ejemplo 49. Demuestre que en un ciclo $W_{\text{neto}} = 0$ si y sólo si Q_A y Q_B son cero.

Consideremos primero una máquina térmica en la cual $W_{\text{neto}} = 0$, pero supongamos que Q_A no es cero. Por la primera ley el calor admitido y el cedido deben ser iguales en magnitud, y entonces Q_A y Q_B no son cero. Entonces, partimos de que $W_{\text{neto}} = 0$ y $Q_A = -Q_B$ pero ambos calores distintos de cero.

Ahora operamos una máquina térmica como la mostrada en la figura siguiente. Al invertir sus transferencias de calor nos lleva a una máquina refrigerante que evidentemente contradice a la segunda ley.



Figuras del ejemplo 49

No se produce trabajo
y ambos calores no son nulos

Inversión de la máquina térmica:
una máquina refrigerante que no consume trabajo

Nos falta probar que si Q_A y Q_B son cero entonces $W_{\text{neto}} = 0$; pero por la primera ley esta condición es evidente.

Ejercicio 72. Muestre que en un ciclo se cumplen los siguiente hechos:

- a) De acuerdo a la primera ley podemos elegir arbitrariamente el trabajo y el calor cedido.
- b) De acuerdo a la segunda ley lo dicho en el inciso anterior es imposible.

OBSERVACIONES

1. La primera y la segunda ley de la termodinámica no son opuestas entre sí. A la primera le compete la justeza del balance másico y térmico en su aspecto cuantitativo. A la segunda, asegurarse que el flujo de la energía, los intercambios de calor o el intercambio de calor y trabajo, se den en la dirección correcta.

ACTIVIDAD

- a. Elabore un reporte, de no más de doscientas palabras, sobre las llamadas *máquinas de movimiento perpetuo*, de primera y segunda especie.
- b. Identifique una máquina de movimiento perpetuo en los grabados del artista holandés *M. C. Escher*.

CAPÍTULO 7

ENTROPÍA

En este capítulo estudiaremos la última variable termodinámica que se presenta en este texto, la *entropía*. Así mismo mostraremos una relación fundamental que se cumple para todo sistema aislado: que su entropía total crece con cada proceso termodinámico. Por último, relacionaremos la entropía con el concepto de proceso reversible.

7.1 CALORES REDUCIDOS

La eficiencia de un ciclo de Carnot puede determinarse mediante cualquiera de las ecuaciones:

$$\eta = 1 - \frac{T_B}{T_A} \quad \text{y} \quad \eta = 1 + \frac{Q_B}{Q_A}$$

al igualarlas y simplificar tenemos:

$$1 - \frac{T_B}{T_A} = \frac{Q_B}{Q_A}$$

es decir,

$$\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} = 0$$

A los cocientes Q/T se les conoce como calores reducidos. La igualdad anterior indica que la suma de los calores reducidos es cero en un ciclo de Carnot. En la figura 52 mostramos un ciclo arbitrario, que se puede aproximar por cuatro ciclos de Carnot. Nótese que cada pareja de ciclos de Carnot contiguos tienen en común un segmento de adiábata.

En consecuencia, al momento de operar secuencialmente estos cuatro ciclos, el trabajo total efectuado en estas adiabatas comunes es cero. Y como por definición tampoco transfieren calor, podemos no considerarlas en el análisis energético. En resumen, los cuatro ciclos de Carnot generan un ciclo como muestra la figura 53.

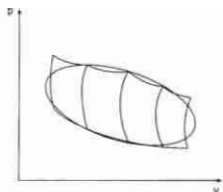


Figura 52. Ciclo arbitrario, aproximado por cuatro ciclos de Carnot

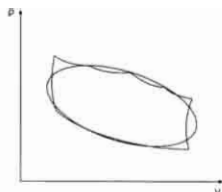


Figura 53. Composición de los cuatro ciclos de Carnot

Ahora bien, como ninguna de las ocho isoterms vio afectada su longitud, la suma de los ocho calores reducidos —dos por cada ciclo de Carnot— es la suma de cuatro parejas iguales a cero. Entonces la suma de los ocho calores reducidos es cero:

$$\sum_{i=1}^4 \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Si en lugar de cuatro ciclos sobreponemos al ciclo arbitrario n ciclos de Carnot, el total de isoterms será $2n$ y la fórmula anterior queda:

$$\sum_{i=1}^{2n} \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Cuando el número n de ciclos de Carnot —uniformemente distribuidos— tienda a infinito, obtenemos:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (37)$$

En esta ecuación T es la temperatura a la que se aportaron cada uno de los dQ . Además, el círculo sobre el símbolo integral indica que la integral es cero en un ciclo. En caso de no ser un ciclo esta integral no tiene porqué ser cero como se muestra en el ejemplo a continuación.

Ejemplo 50. Seis kg de oxígeno pasan del estado 20°C y 100 kPa al estado con temperatura 60°C , en un proceso isobárico. Calcule el valor de $\int \frac{dQ}{T}$

Para un gas ideal en un proceso isobárico vale, $dQ = m C_p dT$; luego:

$$dQ = 6 \text{ (kg)} \times 0.9216 \text{ (kJ / kg} \cdot \text{K)} \times dT \text{ (K)} = 5.5296 dT \text{ (kJ / K)}$$

Las temperaturas inicial y final son $T_1 = 293.15 \text{ K}$ y $T_2 = 333.15 \text{ K}$. Entonces:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = 5.5296 \text{ (kJ/K)} \ln \frac{333.15 \text{ K}}{293.15 \text{ K}}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = 0.7073 \text{ (kJ/K)}$$

Ejemplo 51. Un kg de gas ideal duplica su volumen inicial mediante los diferentes procesos que se muestran en la figura siguiente a) isobárico, b) isotérmico, y c) adiabático. Calcule el valor de la integral $\int \frac{dQ}{T}$ en cada uno de estos procesos.

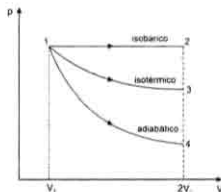


Figura del ejemplo 51

a) Proceso isobárico. En este proceso el gas ideal transfiere calor de acuerdo con la ecuación $dQ = m C_p dT$. Como la masa es un kg al sustituir obtenemos:

$$\int_1^2 \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln 2$$

b) En un proceso isotérmico, el calor que transfiere el gas ideal es igual al trabajo que se efectúa, $dQ = dW$. Por lo tanto, $dQ = p dv$ y como $pV = mRT$ tenemos

$$dQ = mRT \ln (dV / V)$$

entonces,

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dW = \frac{1}{T} \int_1^2 RT \frac{dV}{V} = \ln 2$$

c) Cuando el proceso es adiabático por definición $dQ = 0$; entonces:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{0}{T} = 0$$

7.2 ENTROPÍA

Consideremos dos estados diferentes, distinguidos entre sí con los números 1 y 2, unidos mediante un par de procesos distintos: que se transitan de la manera siguiente: del estado 1 al 2 por el proceso a y del 2 al 1 por el proceso b (ver figura 54).

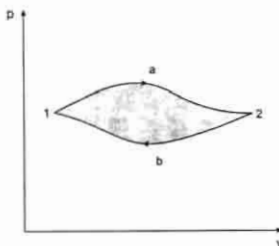


Figura 54. Ciclo formado por dos procesos a y b

El proceso 1-a-2-b-1 forma un ciclo, entonces se cumple que:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Ahora denotemos con a_1 el tránsito del estado 1 al 2 mediante el proceso a, y con b_2 el de 2 hacia 1 mediante el proceso b. Como 2 es un estado intermedio del ciclo, la propiedad aditiva de la integral nos asegura que:

$$\int_{a_1}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{b_2}^1 \frac{dQ}{T} = 0$$

por consiguiente:

$$\int_{a_1}^{a_2} \frac{dQ}{T} = - \int_{b_1}^{b_2} \frac{dQ}{T}$$

Al permutar los extremos de integración de la primera integral se tiene:

$$\int_{a_1}^{a_2} \frac{dQ}{T} = - \int_{b_1}^{b_2} \frac{dQ}{T}$$

entonces el valor de la integral $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ entre los estados 1 y 2 es exactamente el mismo, por cualquier proceso que se siga.

Al denotar el valor de esta integral definida con $(S_2 - S_1)$, obtenemos:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

Y al acercar indefinidamente el estado 2 al 1, en el límite tendremos $dS = dQ/T$. La función S fue introducida por R. Clausius y recibe el nombre de entropía. Cuando en un proceso termodinámico la entropía es constante ($S_2 = S_1$) lo llamaremos isentrópico.

Por el momento, y hasta que no señalemos claramente lo contrario, vamos a suponer que un proceso es adiabático si y sólo si el proceso es isentrópico. Después de adquirir mayor familiaridad con el concepto de entropía regresaremos a precisar la verdadera relación entre estos dos procesos.

Ejemplo 73. Muestre que en un proceso isotérmico ${}_1Q_2 = T_1 (S_2 - S_1)$.

7.3 DIAGRAMA TEMPERATURA-ENTROPÍA

A continuación veremos el empleo del diagrama T-S, el cual resulta cómodo para analizar algunos procesos y ciclos termodinámicos (por ejemplo, los ciclos de las máquinas térmicas y las máquinas refrigerantes).

En el siguiente ejemplo se muestra la forma en que se emplea este diagrama.

Ejemplo 52. Lleve a cabo las siguientes tareas para un ciclo de Carnot:

- Grafique el ciclo en un diagrama T-S.
- Expresa los calores del ciclo en función de la entropía.
- Determine el trabajo total del ciclo en función de la entropía.
- Obtenga la eficiencia del ciclo de Carnot empleando la entropía.

a) El ciclo de Carnot está formado con dos procesos isotérmicos y dos adiabáticos. Su representación en un diagrama T-S es como se muestra a continuación

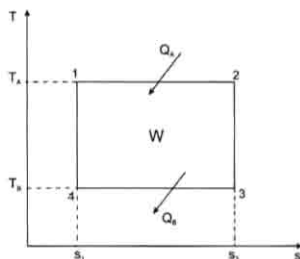


Figura del ejemplo 52. Ciclo de Carnot en el diagrama T-S

b) El calor del depósito de temperatura alta, T_A , se transfiere isotérmicamente. Entonces,

$$Q_A = T_A (S_2 - S_1)$$

Como la entropía del estado 2 es igual a la del estado 3, la del 4 igual a la del 1 y además el calor cedido sigue un proceso isotérmico, se tiene:

$$Q_B = T_B (S_1 - S_2)$$

c) Debido a que el trabajo total en un ciclo es igual a la suma de los calores transferidos:

$$W = Q_A + Q_B = (T_A - T_B) (S_2 - S_1)$$

d) La eficiencia del ciclo de Carnot con apoyo de la entropía se obtiene de la manera siguiente:

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{(T_A - T_B) (S_2 - S_1)}{T_A (S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

OBSERVACIONES

1. Como el cambio de entropía de una sustancia depende exclusivamente de su estado inicial y final, a dichos estados siempre les podremos asociar el número:

$$\int_i^f dS = S_2 - S_1$$

En consecuencia la entropía es una variable de estado, como lo son la temperatura, la presión, el volumen y la energía interna.

2. Todo ciclo tiene una temperatura máxima T_A y una mínima T_B . Con ellas podemos establecer un ciclo de Carnot. La eficiencia del ciclo de Carnot sólo depende de estas temperaturas.
3. Para un ciclo de Carnot, en el diagrama T - S , el calor admitido y el cedido equivalen numéricamente al área de rectángulos.

7.4 CAMBIO DE ENTROPÍA DE UN GAS IDEAL

La primera ley de la termodinámica en forma diferencial es $dU = dQ - dW$. Y el calor transferido dQ se puede expresar como $dQ = T dS$. Al sustituir esta última igualdad en la primera ley se obtiene una ecuación en función de la entropía y por kilogramo de masa tendremos

$$Tds = du + dw$$

y como $dw = pdv$

$$Tds = du + pdv \quad (38)$$

Para un gas ideal la ecuación (38) puede simplificarse. En efecto, la diferencial de la energía interna es $du = C_v dT$, además como en todo momento vale $pv = RT$, siempre será válido $p = \frac{RT}{v}$. Al sustituir estas dos expresiones en la ecuación (38) se tiene:

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

y al integrar

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 R \frac{dv}{v}$$

Finalmente, como C_v y R son constantes, tenemos el cambio de entropía en función de las temperaturas y los volúmenes del estado final e inicial:

$$s_2 - s_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (39)$$

Para obtener la entropía en función de la presión y la temperatura, en la ecuación (39) sustituimos C_v por su valor equivalente ($C_p - R$):

$$s_2 - s_1 = (C_p - R) \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

y por propiedad del logaritmo,

$$s_2 - s_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \left[\frac{v_1 T_2}{v_2 T_1} \right]$$

pero con ayuda de la ecuación $p v = R T$ podemos afirmar que el argumento del último logaritmo es igual al cociente p_2/p_1 . Entonces:

$$s_2 - s_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (40)$$

OBSERVACIONES

1. En un proceso isócoro o uno isóbaro las ecuaciones (39) o (40) se simplifican, pues el argumento del logaritmo es igual a la unidad, y obtenemos:

$$s_2 - s_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{y} \quad s_2 - s_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

2. Recordemos que si bien la función logaritmo tiende a infinito, lo hace de manera muy lenta. Por ejemplo, consideremos la colección de números 1, 10, 100, 1,000, 10,000 y 100,000; los valores respectivos de la función logaritmo son : 0, 2.3, 4.6, 6.91, 9.21, 11.51. Para mayor abundancia, el logaritmo de 10 millones es 16.12, y el de 20,000,000 es 16.80.
3. Por lo anterior, los cambios de entropía, ΔS , son numéricamente pequeños. Por ejemplo, si un kilogramo de aire aumenta isobáricamente su temperatura 5,000 veces, esto es $T_2 = 5000 T_1$, su cambio de entropía es aproximadamente de 9 veces:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right]^{C_p}$$

$$\Delta S = C_p \ln 5000 \text{ (kJ / kg K)} = 1.0035 \times 8.572 \text{ (kJ / kg K)}$$

$$\Delta S = 8.602 \text{ (kJ / kgK)}$$

Ejemplo 53. Describa la gráfica de un proceso isobárico en un diagrama T- S. Considere que se trabaja con un gas ideal.

El cambio de entropía en un proceso isobárico, por cada kilogramo de gas ideal, es

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si dividimos la ecuación anterior con C_p y aplicamos la función exponencial al resultado, se obtiene:

$$e^{\frac{\Delta S}{C_p}} = \frac{T_2}{T_1}$$

Pero la función exponencial siempre es cóncava hacia arriba, aunque puede ser creciente (exponente positivo) o decreciente (exponente negativo). Entonces, la gráfica de un proceso de expansión isobárica en un diagrama T- S es una curva creciente y cóncava hacia arriba; el de una compresión isobárica es decreciente y cóncava hacia arriba.

Ejercicio 74. Obtenga la ecuación que describe el cambio de entropía de un gas ideal en función de la presión y el volumen.

Ejercicio 75. Construya la gráfica en un diagrama T-S de un gas ideal durante un proceso isocórico.

Ejercicio 76. En un mismo diagrama T- S, grafique un proceso isotérmico, un isobárico, un isocórico, uno adiabático y otro isoentrópico.

7.5 LA SEGUNDA LEY Y EL CAMBIO DE ENTROPÍA

Supongamos que tenemos dos cuerpos con temperaturas diferentes T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$). Determinemos el cambio de entropía del sistema aislado, compuesto por estos cuerpos. De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, el calor dQ se debe transferir del cuerpo a temperatura T_1 al de temperatura T_2 . Entonces, existen tres cambios de entropía que podemos considerar, la de cada cuerpo por separado y la de los dos cuerpos como un todo.

El cambio de entropía del primer cuerpo, dS_1 , es negativo porque este cuerpo cede calor:

$$dS_1 = - \frac{dQ}{T_1} \quad , \quad dQ > 0$$

la entropía del segundo cuerpo aumenta, pues recibe calor:

$$dS_2 = \frac{dQ}{T_2}$$

finalmente, el cambio de entropía total es:

$$dS = dQ \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (41)$$

A partir de la ecuación (41) analizaremos dos posibilidades:

a) Las temperaturas de los dos cuerpos difieren en dT .

Como $T_1 > T_2$ debe ser $T_1 = T_2 + dT$; al sustituir este valor en 41 tenemos:

$$dS = dQ \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2 + dT} \right]$$

de donde:

$$dS = dQ \left[\frac{dT}{T_2(T_2 + dT)} \right]$$

y conforme dT tiende a cero el denominador se aproxima a T_2^2 y su numerador lo hace a cero. En consecuencia, si el desequilibrio térmico de dos cuerpos aislados es infinitesimal el cambio total de entropía entre ellos es cero:

$$dS = 0$$

b) La diferencia entre las temperaturas T_1 y T_2 no es infinitesimal.

La ecuación (41), $dS = dQ \left[\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_i} \right]$, nos lleva a concluir que el número entre paréntesis tiene signo positivo, al igual que dQ . Por consiguiente:

$$dS > 0$$

En resumen, la segunda ley de la termodinámica asegura que:

La entropía total de un sistema aislado aumenta cuando la diferencia de sus temperaturas no es infinitesimal ($T_1 > T_2$), y es cero cuando estas temperaturas difieren en dT .

OBSERVACIONES

1. Adiabático no es sinónimo de isoentrópico. Cuando dos cuerpos aislados no intercambian calor (se encuentran en equilibrio térmico entre sí), su cambio de entropía es igual a cero; pero cuando el proceso es isoentrópico los cuerpos pueden estar intercambiando calor (y entonces el proceso no es adiabático).
2. En los procesos reales la presión ejercida por el sistema genera una fuerza resultante, que no difiere infinitesimalmente de la fuerza ejercida por el exterior sobre el sistema. Entonces, si la presión no está en equilibrio diferencial con el exterior, difícilmente su temperatura lo estará; en consecuencia, el cambio de entropía entre sistema y medio ambiente no es cero. Lo dicho para la presión es válido para el volumen y para la otra variable de estado: la energía interna.

A partir de este momento diremos que un proceso es reversible si, de estado a estado, el cambio en la magnitud de sus variables (T , p , v , u , s) es infinitesimal. Todo el desarrollo de este texto ha supuesto que los procesos son reversibles. En consecuencia, este es un texto básico de termodinámica de procesos reversibles.

Ejemplo 54. Muestre que un gas ideal en un proceso cerrado satisface la ecuación:

$$pV^\gamma = \text{cte}, \quad \text{con} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

cuando es sometido a un proceso reversible e isoentrópico.

Como el proceso es reversible podemos suponer que sus cambios de temperatura, presión, volumen, energía interna y entropía son infinitesimales, a lo largo de los estados que componen este proceso. Entonces, es válida la ecuación:

$$s_2 - s_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (42)$$

que se obtuvo aplicando el concepto de variaciones infinitesimales (mediante diferenciación). Como además el proceso es isoentrópico, se cumple que $ds = 0$; luego (42) se reduce a:

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Al introducir los coeficientes C_v y R al argumento del logaritmo, quedarán como exponentes del antiguo argumento. Después aplicamos la función exponencial a toda la ecuación resultante, y obtenemos:

$$\left[\frac{T_2}{T_1} \right]^{C_v} = \left[\frac{v_1}{v_2} \right]^R$$

y como $R/C_v = (\gamma - 1)$, esta última ecuación queda:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{v_1}{v_2} \right]^{\gamma-1} \quad (43)$$

Pero mediante la ecuación $pV = mRT$ se transforma el cociente de temperaturas de la izquierda en:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \left[\frac{v_2}{v_1} \right]$$

y al sustituir esta última igualdad en la ecuación (43) y simplificar se obtiene:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left[\frac{v_2}{v_1} \right]^{\gamma}$$

$$p_1 v_1^{\gamma} = p_2 v_2^{\gamma}$$

en donde:

$$pV^{\gamma} = \text{cte}$$

Ejemplo 55. Un elevador cuyo desplazamiento vertical máximo es de tres metros, opera mediante un cilindro-pistón y su expansión isobárica siempre sucede a 1,962 Pa. Inicialmente, sobre la plataforma de peso insignificante, existen 5,000 bloques cada uno de 1 kg de masa y el elevador se encuentra en equilibrio. El área del pistón es de 25 m².

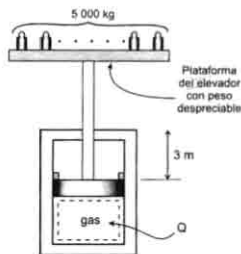


Figura del ejemplo 55. Elevador

Analice secuencialmente el proceso termodinámico que lleva a cabo el gas, primero retirando un bloque de 1 kg a la plataforma para que el elevador se desplace hacia arriba. Después agregue dos bloques de la misma masa que el retirado inicialmente. Suponga que el movimiento está libre de fricción.

Como la fuerza ejercida sobre el pistón F_p se debe al peso de los bloques; su dirección es hacia abajo y su magnitud con los 5,000 bloques es

$$F_p = 5000 \text{ kg} \times 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} = 49,050 \text{ N}.$$

Por lo tanto la presión de los 5,000 bloques es:

$$p_p = \frac{F_p}{A_p} = \frac{49050 \text{ N}}{25 \text{ m}^2} = 1,962 \text{ Pa}$$

Entonces, en un inicio la presión constante del gas p_g y la presión ejercida por los bloques p_p coinciden en magnitud. El sistema se encuentra en equilibrio mecánico y el elevador se encuentra en estado de paro. Ahora retiremos un bloque; la fuerza F_p se reduce en 9.81 N y su magnitud es igual a $F_p = 49,040.19 \text{ N}$. La presión p_p correspondiente también disminuye

$$p_p = \frac{49040.19 \text{ N}}{25 \text{ m}^2} = 1,961.608 \text{ Pa}$$

Pero la presión del gas en el cilindro es constante, 1,962 Pa, y es mayor a la presión ejercida por los bloques en 0.3924 Pa. El sistema —ya en desequilibrio mecánico— recorrerá muy lentamente hacia arriba los tres metros que se le permiten y luego se detendrá acompañado de un leve choque.

El trabajo que se necesitó para subir los 4,999 bloques es el producto de la fuerza 49,040.19 N y la distancia de 3 metros:

$${}_1W_2 = F \Delta x = 49,040.19 \text{ N} \times 3 \text{ m} = 147,120.57 \text{ J}$$

Ahora bien, como la presión que ejerce el gas sobre el pistón ($p_g = 1,962 \text{ Pa}$) difiere en 0.02% de la presión proveniente de los bloques ($p_a = 1,961.608 \text{ Pa}$), podemos considerar al proceso termodinámico como reversible. Entonces, el trabajo efectuado por el gas en su proceso isobárico puede ser calculado con la ecuación:

$$\int_1^2 p \, dV = p \int_1^2 dV = p (V_2 - V_1) = 1,962 \text{ Pa} (3\text{m}) 25\text{m}^2 = 147,150 \text{ J}$$

Nótemos que los dos últimos trabajos en uno y otro caso no concuerdan en magnitud; difieren en 2.43 J, aproximadamente el 0.0017 %. Continuemos.

Una vez que el elevador terminó su recorrido hacia arriba haremos que regrese a su posición inicial. Agregamos un bloque, la plataforma contará nuevamente con 5,000 bloques de un kg de masa. Como sabemos, el peso de estos 5,000 bloques sobre el pistón y la presión del gas sobre el pistón estarán en equilibrio y el elevador no se moverá. Agreguemos a la plataforma otro bloque de un kg. La fuerza y la presión ejercidas por ellos sobre el gas son:

$$F_a = 49,059.81 \text{ N} \quad \text{y} \quad p_a = 1,962.39 \text{ Pa}$$

Como la presión del gas siempre será 1,962 Pa, resulta menor a la ejercida por los bloques en 0.39 Pa. Los pesos y el gas se encuentran en desequilibrio mecánico nuevamente y el elevador se moverá lentamente hacia abajo. Un leve choque del elevador avisará del fin de su recorrido de 3 m; tanto el gas como la plataforma se encuentran de nuevo en el estado inicial. Hemos llevado a cabo un ciclo. En resumen para que el dispositivo opere quitamos primero un bloque y después agregamos dos bloques a la plataforma.

Por las condiciones del problema, no existe fricción ni desajuste en la construcción y el armado del elevador; y tampoco se permite interacción del dispositivo con otros sistemas. En lugar de 5,000 bloques con masa de 1 kg podemos emplear 50,000 bloques con masa de 0.1 kg, o bien 500,000 de 0.01 kg. O de plano colocar una pila de arena so-

bre la plataforma, cuya masa —eso sí— sea de 5,000 kg. Ahora dependerá de dos de los granos de la pila de arena para que el elevador cumpla con su función de subir y bajar.

Ejercicio 77. Realice el análisis del dispositivo anterior mediante cuatro ciclos consecutivos. Los dos primeros ciclos suponiendo 5,000 bloques con masa de 1 kg; el tercero y el cuarto con 50,000 bloques, cada uno de masa 100 gr.

OBSERVACIONES

1. El análisis correspondiente al ejemplo 55 y el del ejercicio 77 permite acercarnos al concepto de proceso reversible. Es un proceso en el cual las energías involucradas se encuentran balanceadas, en todo momento, y para regresar el proceso a estados anteriores no se requiere de energía adicional. Justo como pensamos el movimiento de los planetas; creemos poder hacer que se desplacen en uno u otro sentido orbital con sólo intercambiar el signo a la variable tiempo.

Por ejemplo, para visualizar el recorrido y determinar la posición que tendrá el planeta Marte dentro de 10 años, tomamos una sucesión de tiempos creciente, positiva y cuyo término final sea precisamente la fecha elegida. Sin contratiempo alguno podemos observar —al menos imaginar— a Marte recorriendo su órbita, hasta detenerse en determinado punto del espacio. Si queremos, también podemos elegir una sucesión de tiempo con signo negativo para precisar la posición de Marte hace 300 años. Lo esencial es que con cambiar de signo a una sucesión de tiempos, uno u otro planeta invierte su recorrido y regresa sobre su órbita sin mayor consecuencia.

Así es el caso del elevador recién analizado. Si graficamos la posición de la plataforma respecto al tiempo, manipulando valores de tiempo podremos precisar su posición en el futuro (tiempos positivos). O podemos revertir esta situación y recorrer la gráfica en sentido inverso, para determinar la posición del elevador en el pasado. Y todo este accionar del elevador no tiene ninguna consecuencia —esto es lo fundamental— sobre otros sistemas.

2. Por supuesto, el proceso reversible empleado para operar el elevador no es realista. Por ejemplo, se requeriría mucho tiempo para que el elevador se desplace 3 metros (un piso). Para incrementar la velocidad del elevador debemos establecer una diferencia notable entre las magnitudes de las fuerzas, ejercidas sobre y por el pistón.

Ejemplo 56. Suponga que el elevador descrito en el ejemplo anterior se encuentra en la parte inferior. En la plataforma están colocados 5,000 bloques con masa de 1 kg cada uno. El gas se encuentra siempre a 1,962 Pa. Compare el trabajo requerido

para subir 3 m los bloques, con el trabajo efectuado por el gas en un proceso reversible e isobárico.

- a) Haga los cálculos cuando se retiran 100 bloques en una sola acción.
- b) Repita los cálculos cuando se retiran todos los bloques en una sola acción.
- c) Interprete termodinámicamente la comparación entre los trabajos.

a) Retiremos una tanda de 100 bloques. La plataforma ejerce una fuerza vertical hacia abajo, sobre el área del pistón; las magnitudes de fuerza y de presión son:

$$F_a = 4900 \text{ kg} (9.81 \text{ N}) = 48,069 \text{ N} \quad \text{y} \quad p_s = \frac{48069 \text{ N}}{25\text{m}^2} = 1,922.76 \text{ Pa}$$

La presión ejercida por el gas 1962 Pa, resulta en este caso 39.24 Pa mayor que la presión ejercida hacia abajo sobre el pistón. Debido al desequilibrio mecánico resultante, el pistón recorre hacia arriba 3 m para detenerse, con un choque, en el extremo superior del cilindro. El trabajo que requieren los 4,900 Kg, para elevarse tres metros, es:

$${}_1W_2^{\text{irrev}} = F_a \Delta x = 48\,069 \text{ N} \times 3 \text{ m} = 144,207 \text{ J}$$

Hemos empleado la notación ${}_1W_2^{\text{irrev}}$ para distinguir el trabajo empleado para subir los bloques, del que efectúa el gas cuando se expande reversible e isobáricamente: ${}_1W_2^{\text{rev}} = p \Delta V = 147,150 \text{ J}$. Entonces, la diferencia entre uno y otro trabajo es de 2,943 J, lo cual representa una diferencia del 2 %. En efecto, al dividir ${}_1W_2^{\text{irrev}}$ por ${}_1W_2^{\text{rev}}$ y denominar este cociente con la misma letra que empleamos para ciclos obtenemos:

$$\eta = \frac{{}_1W_2^{\text{rev}}}{{}_1W_2^{\text{irrev}}} = \frac{147150 \text{ J}}{144207 \text{ J}} = 0.98 \text{ (98\%)}$$

El 98 % de eficiencia podemos interpretarlo de la manera siguiente. Puesto que el gas proporciona 147,150 J de trabajo y la plataforma con 4,900 bloques requiere 144,207 J, el trabajo excedente del gas (2943 J) se tiene que transformar en alguna energía. Esta energía se manifestará, por ejemplo, en el vencimiento de la fuerza debida a la fricción, o en el calor producido por el choque entre el pistón y el cilindro, o bien en un aumento de la energía cinética del elevador.

En otras palabras, como basta un trabajo de 144,207 J para que el elevador se desplace hacia arriba —y esto equivale a un trabajo reversible e isobárico, efectuado no a 1962 Pa de presión sino a 1922.76 Pa ($144207 \text{ J} / 75 \text{ m}^3$) de presión— el gas se excedió en 2% de trabajo. Y esto equivale a “desperdiciar” el 2% de su capacidad de energía para realizar trabajo. Esto es lo que caracteriza a un proceso cuya eficiencia es inferior al

100%, pero superior al 0%. Se efectúa trabajo innecesario, desde el punto de vista del equilibrio entre lo proporcionado y lo rigurosamente indispensable.

b) Ahora retiramos en una sola acción los 5,000 bloques. Sobre el pistón, cuya presión se mantiene a 1,962 Pa, deja de operar la fuerza hacia abajo proveniente de los pesos en la plataforma. Por consiguiente, el pistón golpea hacia arriba durante su recorrido de 3 m. Como no encuentra oposición alguna durante su desplazamiento, el trabajo transferido por el pistón es cero:

$${}_1W_2^{irrev} = F_a \Delta x = (0) (3\text{m}) = 0$$

y claramente la eficiencia de este proceso es cero. Veamos dos posibles maneras de regresar el elevador a su posición inicial.

Podemos reducir la presión del gas a 0 Pa; es decir, hacemos el vacío en el interior del cilindro-pistón. Si procedemos así, el cilindro-pistón ya no podrá funcionar. Otra opción es poner suficientes bloques en la plataforma, para conseguir que el pistón se retraiga los tres metros. Y en ambos casos habremos desperdiciado totalmente los 147,150 J del trabajo proveniente del proceso isobárico, reversible, del gas.

Además, esta restitución de las condiciones iniciales de la plataforma modificarán sustancialmente los alrededores del sistema cilindro-pistón. Así lo atestiguarán ya sea la cámara del cilindro-pistón, totalmente evacuada, o al menos 5,001 bloques, cada uno de masa un kilogramo, que trajimos de los alrededores y ahora permanecen encima de la plataforma.

ACTIVIDAD

- Elabore un reporte en el cual se precise el concepto de *eficiencia isoentrópica* para compresiones y expansiones (compresores y turbinas).
- Elabore un reporte en el cual se expliquen tres aplicaciones de la entropía.

BIBLIOGRAFÍA

- Aragón G., Canales A. *Termodinámica Aplicada a la Ingeniería. Motores de combustión interna*. UAM-A. México, 1989.
- Arons Arnold B. *Evolución de los conceptos de la Física*. Trillas. México, 1970.
- Carlton Kevin. *Teaching about heat and temperature*. Phys. Educ. 35 (2). March 2000.
- Erlichson H. *Sadi Carnot, Founder of the Second Law of Thermodynamics*. Eur. J. Phs. 20 (1999).
- García-Colín L. *De la Máquina de vapor al cero absoluto*. FCE. México, 1986.
- Hatsoupolos, G. N., Keenan J.H. *Principles of General Thermodynamics*. J. Wiley. New York, 1965.
- Krichevsky I. R., Petrianov I. V. *Termodinámica para muchos*. Editorial Mir. Moscú. 1980.
- Nashchokin V. V. *Engineering Thermodynamics and Heat Transfer*. Mir Publishers. Moscow. 1979.
- Otto Redlich. *The so-called Zeroth Law Of Thermodynamics*. Journal of Chemical Education. Vol. 47 number 11. November 1970.
- Wark K. Jr. *Termodinámica*. Mc Graw Hill. New York, 1991.
- Weidner R. T., Sells R. L. *Elementary Classical Physics*. Allyn and Bacon Inc. 1973.
- Zemansky M. W. *A Physics Teacher Looks at Chemical Thermodynamics*. Journal of chemical Education. Vol 512, Num. 9. September 1974.

APÉNDICE PROPIEDADES DE ALGUNOS GASES

1. PROPIEDADES DE ALGUNOS GASES IDEALES

Gas	Fórmula química	Peso molecular (kg/kmol)	R (kJ/kg·K)	C _p (kJ/kg·K)	C _v (kJ/kg·K)	$\gamma = C_p / C_v$
Aire		28.970	0.28700	1.0035	0.7165	1.400
Argón	Ar	39.948	0.20813	0.5203	0.3122	1.667
Butano	C ₄ H ₁₀	58.124	0.14304	1.7164	1.5734	1.091
Dióxido de carbono	CO ₂	44.010	0.18892	0.8418	0.6529	1.289
Monóxido de carbono	CO	28.010	0.29683	1.0413	0.7445	1.400
Etano	C ₂ H ₆	30.070	0.27650	1.7662	1.4897	1.186
Etileno	C ₂ H ₄	28.054	0.29637	1.5482	1.2518	1.237
Helio	He	4.003	2.07703	5.1926	3.1156	1.667
Hidrógeno	H ₂	2.016	4.12418	14.2091	10.0849	1.409
Metano	CH ₄	16.040	0.51835	2.2537	1.7354	1.299
Neón	Ne	20.183	0.41195	1.0299	0.6179	1.667
Nitrógeno	N ₂	28.013	0.29680	1.0416	0.7448	1.400
Octano	C ₈ H ₁₈	114.230	0.07279	1.7113	1.6385	1.044
Oxígeno	O ₂	31.999	0.25983	0.9216	0.6618	1.393
Propano	C ₃ H ₈	44.097	0.18855	1.6794	1.4909	1.126
Vapor	H ₂ O	18.015	0.46152	1.8723	1.4108	1.327

En las siguientes tablas se incluyen las principales propiedades termodinámicas de algunos gases reales. Es decir, se trata de sustancias en las que el cociente $PV / (mRT)$ puede ser diferente de la unidad, al menos para ciertos valores de temperatura y presión.

2. Propiedades del Aire a presión atmosférica

T	ρ	C_p	μ	α	k	v	Pr
[K]	[kg/m ³]	[KJ/kg · °C]	[kg/m·s] × 10 ⁶	[m ² /s] × 10 ⁶	[W/m ² ·°C]	[m ² /s] × 10 ⁶	
100	3.5985	1.0283	6.929	1.926	0.0092	2.499	0.77
120	2.9754	1.0175	8.319	2.79	0.0110	3.649	0.766
140	2.5398	1.0122	9.646	3.798	0.0128	4.994	0.61
160	2.2169	1.0093	10.910	4.922	0.0146	6.530	0.754
180	1.9676	1.0075	12.120	6.162	0.0164	8.256	0.746
200	1.7690	1.0064	13.29	7.510	0.0181	10.16	0.739
220	1.6071	1.0057	14.40	8.959	0.0198	12.24	0.732
240	1.4728	1.0054	15.47	10.500	0.0214	14.48	0.725
260	1.3587	1.0054	16.50	12.150	0.0231	16.89	0.719
280	1.2614	1.0057	17.50	13.880	0.0247	19.45	0.713
300	1.1769	1.0063	18.46	15.69	0.0262	22.16	0.708
320	1.1032	1.0073	19.39	17.58	0.0278	25.00	0.703
340	1.0382	1.0085	20.30	19.55	0.0293	27.97	0.699
360	0.9805	1.0100	21.18	21.60	0.0308	31.08	0.695
380	0.9288	1.0120	22.02	23.70	0.0322	34.29	0.691
400	0.8822	1.0142	22.86	25.91	0.0337	37.61	0.689
420	0.8402	1.0168	23.66	28.16	0.0367	42.95	0.686
440	0.8021	1.0197	24.45	30.49	0.0364	44.54	0.684
460	0.7672	1.0228	25.23	32.88	0.0378	48.15	0.683
480	0.7351	1.0263	25.96	35.32	0.0391	51.84	0.681
500	0.7057	1.0300	26.70	37.83	0.0404	55.59	0.68
520	0.6786	1.0339	27.42	40.41	0.0417	59.42	0.68

T	ρ	C_p	μ	α	k	ν	Pr
[K]	[kg/m ³]	[K]/kg · °C]	[kg/m·s] × 10 ⁶	[m ² /s] × 10 ⁶	[W/m°C]	[m ² /s] × 10 ⁶	
540	0.6535	1.0380	28.14	43.06	0.0188	27.72	0.68
560	0.6301	1.0423	28.83	45.75	0.0442	67.30	0.68
580	0.6084	1.0468	29.52	48.51	0.0454	71.30	0.68
600	0.5881	1.0513	30.17	51.30	0.0466	75.40	0.680
620	0.5691	1.0560	30.82	54.16	0.0478	79.54	0.681
640	0.5514	1.0607	31.47	57.08	0.0490	83.71	0.682
660	0.5347	1.0655	32.09	60.02	0.0501	87.97	0.682
680	0.5189	1.0703	32.71	63.03	0.0512	92.28	0.683
700	0.5040	1.0751	33.32	66.12	0.0524	96.62	0.684
720	0.4901	1.0799	33.93	69.23	0.0534	101.00	0.685
740	0.4769	1.0847	34.53	72.40	0.0545	105.40	0.686
760	0.4643	1.0894	35.11	75.61	0.0556	109.90	0.687
780	0.4524	1.0941	35.69	78.89	0.0567	114.50	0.688
800	0.4411	1.0988	36.24	82.17	0.0577	119.1	0.689
900	0.3920	1.1212	38.97	99.40	0.0628	142.8	0.696
1000	0.3529	1.1421	41.53	11.77	0.0675	167.6	0.702

ρ Densidad
 C_p Calor específico a presión constante
 μ Viscosidad
 ν Viscosidad cinemática (/)
k Conductividad térmica.
 α Difusividad térmica
Pr Número de Prandtl (-Cp/k)

Tomado del National Institute of Standards
www.csl.nist.gov/div836/836.01/PDFs/1955/circular_564.pdf

3. Propiedades de gases reales a presión atmosférica

TEMPERATURA	k	ρ	C_p	μ	ν	α
$^{\circ}\text{C}$	$[\text{W/m}\cdot^{\circ}\text{C}]$	$[\text{kg/m}^3]$	$[\text{J/kg}\cdot^{\circ}\text{C}]$	$[\text{kg/m}\cdot\text{s}] \times 10^6$	$[\text{m}^2/\text{s}] \times 10^6$	$[\text{m}^2/\text{s}] \times 10^6$

Helio

-129	0.0928	0.3379	5200	12.55	37.11	50.00
-73	0.1177	0.2435	5200	15.66	64.38	92.88
-18.0	0.1357	0.1906	5200	18.17	95.5	136.75
93.0	0.1691	0.1328	5200	23.05	173.6	244.90
204.0	0.197	0.10204	5200	30.00	269.3	371.60
316.0	0.225	0.08282	5200	31.13	375.8	521.50
427.0	0.251	0.07032	5200	34.75	494.2	666.10
527	0.275	0.06023	5200	40.00	630.0	877.00

Hidrógeno

-123	0.0981	0.16371	12 602	5.595	34.18	47.5
-73	0.1282	0.1227	13 540	6.813	55.53	77.2
-23.0	0.1561	0.09819	14 059	7.919	80.64	113
27.0	0.182	0.08185	14 314	8.963	109.5	155.4
77.0	0.206	0.07016	14 436	9.954	141.9	203.1
127.0	0.228	0.06135	14 491	10.864	177.1	256.8
177.0	0.251	0.05462	14 499	11.779	215.6	316.4
227.0	0.272	0.04918	14 507	12.636	257.0	381.7
277.0	0.292	0.04469	14 532	13.475	301.6	451.6
327.0	0.315	0.04085	14 537	14.285	349.7	530.6
427.0	0.351	0.03492	14 574	15.89	455.1	690.3
527.0	0.384	0.0306	14 675	17.4	569.0	856.3
527.0	0.412	0.02723	14 821	18.78	690.0	1021.7

TEMPERATURA	k	ρ	Cp	μ	ν	α
°C	[W/m·C]	[kg/m³]	[J/kg · C]	[kg/m·s] × 10⁶	[m²/s] × 10⁶	[m²/s] × 10⁶

Nitrógeno

-73.0	0.01824	1.7108	10 429	12.947	7.568	10.224
27.0	0.0262	1.1421	10 408	17.84	15.63	22.044
127.0	0.03335	0.8538	10 459	21.98	25.74	37.34
227.0	0.03984	0.6824	10 555	25.70	37.66	55.30
327.0	0.0458	0.5624	10 756	29.11	51.19	74.86
427.0	0.05123	0.4934	10 969	32.13	65.13	94.66
527.0	0.05609	0.4277	11 225	34.84	81.46	116.85
627.0	0.0607	0.3796	11 464	37.49	91.06	139.46
727.0	0.06475	0.3412	11 677	40.00	117.2	162.50
827.0	0.0685	0.3108	11 857	42.28	136.0	185.91
927.0	0.07184	0.2851	12 037	44.50	156.1	209.32

Oxígeno

-123.0	0.01367	2.619	917.8	11.49	4.387	5.688
-73.0	0.01824	1.9559	913.1	14.85	7.593	10.214
-23.0	0.02259	1.5618	915.7	17.87	11.45	15.794
27.0	0.02676	1.3007	920.3	20.63	15.86	22.353
77.0	0.0307	1.1133	929.1	23.16	20.80	29.680
127.0	0.03461	0.9755	942.0	25.54	26.18	37.680
177.0	0.03828	0.8682	956.7	27.77	31.99	46.090
227.0	0.04173	0.7801	972.2	29.91	38.34	55.020
277.0	0.04517	0.7096	988.1	31.97	45.05	64.100

TEMPERATURA	k	ρ	Cp	μ	ν	α
°C	[W/m·C]	[kg/m³]	[J/kg · C]	[kg/m·s] × 10 ⁶	[m²/s] × 10 ⁶	[m²/s] × 10 ⁶

Dióxido de Carbono

-53.0	0.010805	2.4733	783.0	11.105	4.490	5.920
-23.0	0.012884	2.1657	804.0	12.590	5.813	7.401
27.0	0.016572	1.7973	871.0	14.958	8.321	10.588
77.0	0.02047	1.5362	900.0	17.205	11.19	14.808
127.0	0.02461	1.3424	942.0	19.32	14.39	19.463
177.0	0.02897	1.1918	980.0	21.34	17.90	24.813
227.0	0.03352	1.0732	1 013.0	23.26	21.67	30.84
277.0	0.03821	0.9739	1 047.0	25.08	25.74	37.50
327.0	0.04311	0.8938	1 076.0	26.83	30.02	44.83

Amoniaco, NH₃

0.0	0.022	0.7929	2 177.0	9.353	11.8	13.08
50.0	0.027	0.6487	2 177.0	11.035	17.0	19.2
100.0	0.0327	0.559	2 236.0	12.886	23.0	26.19
150.0	0.0391	0.4934	2 315.0	14.672	29.7	34.32
200.0	0.0467	0.4405	2 395.0	16.49	37.4	44.21

TEMPERATURA	k	ρ	Cp	μ	ν	α
$^{\circ}\text{C}$	[W/m·C]	[kg/m ³]	[J/kg · C]	[kg/m·s] × 10 ⁶	[m ² /s] × 10 ⁶	[m ² /s] × 10 ⁶

Vapor de Agua

107.0	0.0246	0.5863	2 060.0	12.71	21.6	20.36
127.0	0.0261	0.5542	2 014.0	13.44	24.2	23.38
177.0	0.0299	0.4942	1 980.0	15.25	31.1	30.7
227.0	0.0339	0.4405	1 985.0	17.04	38.6	38.7
277.0	0.0379	0.4005	1 997.0	18.84	47.0	47.5
327.0	0.0422	0.3652	2 026.0	20.67	56.6	57.3
377.0	0.0464	0.338	2 056.0	22.47	66.4	66.6
427.0	0.0505	0.314	2 085.0	24.26	77.2	77.2
477.0	0.0549	0.2931	2 119.0	26.04	88.8	88.3
527.0	0.0592	0.2739	2 152.0	27.86	102.0	100.1
577.0	0.0637	0.2579	2 186.0	29.69	115.2	113.0

Tomado de *The Thermal Wizard*, desarrollado por MAYA Heat Transfer Technologies
www.maya.com/tmwiz/default.htm

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	7
INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO 1. LOS CICLOS DE OTTO Y DE DIESEL	11
1.1 Ciclo Otto	11
1.2 Ciclo Diesel	14
1.3 Temperatura y equilibrio térmico	15
1.4 Ley Cero de La Termodinámica	16
1.4.1 Termómetros y la Ley Cero	17
1.5 Presión. Presión atmosférica	19
1.6 Manómetro de columnas paralelas. Presión manométrica	20
1.7 Volumen específico y densidad	22
CAPÍTULO 2. RELACIÓN ENTRE PRESIÓN, VOLUMEN Y TEMPERATURA PARA LOS GASES	27
2.1 Estado y proceso termodinámico	27
2.2 Ley de Boyle	29
2.3 Sistema	33
2.4 Aplicaciones del concepto de sistema y de la representación del sistema	35
2.4.1 Bomba de vacío	35
2.4.2 Compresor	37
2.5 Ley de Gay-Lussac	40
2.6 Ley de Charles	41
2.7 La constante α	43
2.8 Escala Kelvin	44
2.9 La ecuación de gas ideal	53
CAPÍTULO 3. CALOR	65
3.1 Ecuación del calor	65
3.2 Capacidad térmica de una sustancia	67

3.3 Cambio de volumen y temperatura en las sustancias	68
3.4 Capacidad térmica a presión o volumen constante	69
3.5 Cambio de fase	70
3.6 Ecuación del proceso adiabático	72
3.6.1 El proceso adiabático	72
3.7 Relaciones entre p , V y T en un proceso adiabático	75
3.8 Aplicaciones de los procesos adiabáticos	76
3.9 Ciclo Brayton	80
CAPÍTULO 4. TRABAJO	83
4.1 Trabajo volumétrico de un gas ideal	85
4.2 Gas ideal y trabajo	87
4.3 Aplicaciones del concepto de trabajo	89
4.4 Eficiencia térmica de un ciclo	91
4.5 Resumen de ecuaciones útiles	97
CAPÍTULO 5. PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA	99
5.1 Relación energética entre calor y trabajo	99
5.2 Calor y trabajo en un ciclo	100
5.3 Energía interna y la primera ley de la termodinámica	102
5.4 Aplicaciones de la primera ley	104
5.3.1 Proceso isocórico	105
5.3.2 Proceso adiabático	105
5.3.3 Proceso isobárico	105
5.5 La primera ley en forma diferencial	114
5.5.1 Proceso isotérmico	115
5.5.2 Proceso isocórico	115
5.5.3 Proceso isobárico	116
5.5.4 Proceso adiabático	117
5.6 La primera ley y el Ciclo de Otto	118
5.7 La primera ley y el Ciclo de Carnot	119
CAPÍTULO 6. LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA	127
6.1 Máquinas térmicas y máquinas refrigerantes	127
6.2 Segunda ley de la termodinámica	129
6.3 Aplicaciones de la segunda ley	133

CAPÍTULO 7. ENTROPÍA	139
7.1 Calores reducidos	139
7.2 Entropía	142
7.3 Diagrama temperatura entropía	143
7.4 Cambio de entropía de un gas ideal	145
7.5 La segunda ley y el cambio de entropía	148
BIBLIOGRAFÍA	157
APÉNDICE. PROPIEDADES DE ALGUNOS GASES	159

Termodinámica básica para ingenieros se terminó de imprimir en el mes de noviembre de 2004, en los talleres de AGES, en la Ciudad de México. Se utilizaron los tipos Palatino y Carleton. Los interiores están impresos en papel kromos ahuesado de 90 g y la portada en Multitart de 250 g. Se tiraron 1,000 ejemplares. El cuidado de la edición estuvo a cargo de Silvia Guzmán Bofill y los autores.

ALEJANDRO LEÓN GALICIA

Es ingeniero mecánico egresado de la Universidad Autónoma Metropolitana (1980). Obtuvo el grado de Maestro en Ciencias, en Ingeniería Mecánica (1997), en la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIME, en el Instituto Politécnico Nacional. Es profesor titular en el Departamento de Energía, en la UAM-Azcapotzalco, e integrante del Programa de Desarrollo Profesional en Automatización en esa universidad.

Otro título en esta colección

Taller de dispositivos hidroneumáticos.

Un curso experimental

Gerardo Aragón González

Aurelio Canales Palma

Alejandro León Galicia



En la actualidad la Termodinámica es un edificio construido a lo largo de 300 años. Es natural que aun los más curiosos de sus visitantes queden admirados por su perfección y la falta de inconsistencias en el edificio. Por ello, en este texto intentamos presentar una visión de la Termodinámica cuidando no intimidar a sus probables visitantes. Específicamente tuvimos en mente a los jóvenes alumnos de licenciatura en carreras de ingeniería, que por vez primera son llevados a una visita obligatoria de este edificio.

El texto está diseñado para ser trabajado esencialmente por el alumno; es decir, incluso con poca supervisión de un instructor. El material que contiene excede levemente el de un curso de treinta y cinco horas de trabajo en el aula. Pero los problemas resueltos con detalle, los ejercicios propuestos y el desarrollo minucioso de sus contenidos han mostrado —a lo largo de los años— estar al alcance de los visitantes más entusiastas.

El desarrollo de la obra sigue un derrotero similar al camino que recorrió la humanidad, en sus afanes por comprender y establecer las herramientas conceptuales que le permitieron analizar los fenómenos de calor y trabajo. Se da inicio con una detallada descripción de una máquina actual —el motor de gasolina— sin exigir del estudiante preparación alguna en Termodinámica, tal como sucedió a los que emplearon la máquina de Watt.

A lo largo de los capítulos se mantiene un continuo apego a las máquinas térmicas, a su transferencia de calor y a la optimización de su eficiencia térmica. El lector es continuamente invitado a examinar los ciclos de *Otto*, *Diesel*, *Brayton* y *Carnot*, conforme se le presentan más y mejores herramientas conceptuales.

En la obra se ejerce un balance entre dos aspectos: *a)* la obtención de resultados amplios a partir de unos cuantos conceptos primarios y *b)* el interés práctico de la ingeniería, consistente en emplear las propiedades de las sustancias más que avocarse a establecerlas. También fueron incorporados algunos lineamientos curriculares y sugerencias de actividades provenientes de trabajos de investigación educativa, pero sólo después de que los autores los sopesaron ampliamente a través del proceso de enseñanza aprendizaje.

